

**Synthese und Reaktivität
neuer Acylpentacarbonyl-Komplexe,
 σ -metallierter cyclischer Endione
und Lewis-saurer Carbonyl-
und Nitrosyl-Metall-Komplexe**

Martin J. Schweiger

Disbui. München

1988



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554823_0024

Synthese und Reaktivität neuer Acylpentacarbonyl-Komplexe,
 σ -metallierter cyclischer Endione und Lewis-saurer
Carbonyl-und Nitrosyl-Metall-Komplexe

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwigs-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Martin J. Schweiger
aus
Eisenärzt

1988

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Wolfgang Beck
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Heinrich Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 22.Sept.1988

DISSERTATIONS- UND FOTODRUCK FRANK GmbH
8000 München 2, Gabelsbergerstr. 15, Tel. 288663

Die vorliegende Arbeit wurde von April 1985 bis März 1988 am Institut für anorganische Chemie der Ludwigs-Maximilians-Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer

Professor Dr. Wolfgang Beck

danke ich für sein Interesse am Fortgang meiner Arbeit, für die wertvollen Anregungen und Diskussionen, für die großzügige Unterstützung und das mir entgegengebrachte Wohlwollen im fachlichen und persönlichen Bereich.

Litterarum radices amaras esse, fructus iucundiores

Marcus Portius Cato

Für Monika, Max
und meine Eltern

Inhaltsverzeichnis

1. DECARBONYLIERUNG VON ACYLPENTACARBONYLRHENIUM-KOMPLEXEN $RCoRe(CO)_5$ MIT SPERRIGEN RESTEN R	1
1.1 Literaturübersicht	1
1.2 Synthese und Reaktivität von Acyl-, Alkyl- und Aryl-Mangan- und Rhenium-Komplexen	3
1.3 Mechanismus der Decarbonylierung und Carbonylierung	4
1.4 Darstellung von Acylpentacarbonylrhenium-Komplexen	6
1.5 Decarbonylierung der Acylpentacarbonylrheniumverbindungen	8
1.6 Röntgenstrukturanalyse von 8a	12
2. σ -METALLIERTE CYCLISCHE ENDIONE	17
2.1 Literaturübersicht	17
2.2 Reaktivität von 1,2-Dichlorethen-Derivaten	18
2.2.1 Reaktionen von Quadratsäuredichlorid mit Übergangsmetall-Komplexen	19
2.2.1.1 Umsetzung mit Carbonylmetallaten	20
2.2.1.1.1 IR- und NMR-Spektren von 10 und 11	22
2.2.1.1.2 Röntgenstrukturanalyse von 10a	24
2.2.1.1.3 Reaktionen von 11	28
2.2.1.1.3.1 Reaktionen mit Carbonylmetallaten	28
2.2.1.1.3.2 Reaktionen beim Erhitzen	30
2.2.1.1.3.3 Reaktion mit anderen Nucleophilen	30
2.2.1.1.4 Reaktivität von 10a	30
2.2.1.2 Oxidative Addition	32
2.2.1.2.1 Umsetzung mit Carbonylchloro-bis-(triphenylphosphan)iridium	33
2.2.1.2.2 Umsetzung mit Ethenbis(triphenylphosphan)-platin	34
2.2.2 Reaktionen von 2,3-Dichlormaleinsäureanhydrid	39
2.2.2.1 Umsetzung mit Carbonylmetallaten	39
2.2.2.2 Röntgenstrukturanalyse von 16a	41
2.2.2.3 Reaktionen von 16	44

2.2.3 Reaktionen von 2,3-Dichlor-N-phenylmaleinimid mit Carbonylmetallaten	45
2.2.4 Reaktionen von 2,3-Dichlor-N-o-tolylmaleinimid mit Carbonylmetallaten	47
2.2.5 Reaktionen von 2,3-Dichlor-N-(2',6'-dimethyl- phenyl)maleinimid mit Carbonylmetallaten	48
2.2.6 Reaktionen von 2,3-Dichlor-N-benzylmaleinimid mit Carbonylmetallaten	49
2.2.7 Reaktionen von 2,3-Dichlor-N-c-hexylmaleinimid mit Carbonylmetallaten	51
2.2.8 Reaktionen von 2,3-Dichlormaleinimid	52
2.2.8.1 Darstellung von 2,3-Dichlormaleinimid	52
2.2.8.2 Reaktion mit Carbonylmetallaten	56
2.2.8.3 Reaktion von 33 mit Ethenbis(triphenylphos- phan)platin	57
2.2.9 Reaktionen von 2,3-Dichlorcyclopenten-1,4-dion mit Carbonylmetallaten	58
2.3 Diskussion der IR-Spektren	60
2.3.1 Verhalten der Ring-Carbonyl-Schwingungen	60
2.3.2 Verhalten der Metallcarbonylschwingungen	64
2.4 Diskussion der sterischen Einflüsse an den Ring- systemen	65
2.4.1 Einfluß der Ringgröße auf die Reaktivität	65
2.4.2 Einfluß der Substituenten am Heteroatom X	66
3. SYNTHESE UND REAKTIVITÄT LEWIS-SAURER ÜBERGANGSME- TALLKOMPLEXE	68
3.1 Literaturübersicht	68
3.1.1 Synthese und Reaktivität von Lewis-sauren Kom- plexen	68
3.1.2 IR-Spektren der koordinierten Anionen	70
3.2 Umsetzungen von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{FBF}_3$ mit biogenen N-Donoren	72
3.2.1 Literaturübersicht	72
3.2.2 Reaktion der Xanthin-Derivate	73
3.2.3 Spektroskopische Eigenschaften	75
3.2.3.1 IR-Spektren	75
3.2.3.2 ^1H -NMR-Spektren	76

3.3 Phosphan-Carbonyl-Rhenium-Komplexe mit Tetrafluoroborat und Trifluormethansulfonat	77
3.3.1 Tetracarbonyl(triphenylphosphan)rhenium-Komplexe	77
3.3.2 Tricarbonylbis(triphenylphosphan)rhenium-Komplexe	79
3.3.3 Spektroskopische Eigenschaften	81
3.3.3.1 IR-Spektren	81
3.3.3.2 ^{31}P -NMR-Spektren	83
3.3.3.3 Tieftemperatur-NMR-Spektren von 45a	84
3.4 Synthese von Phosphansubstituierten "Mn-Carbonyl-Lewis-Säuren"	86
3.4.1 Tricarbonylbis(triphenylphosphan)mangan-Komplexe	86
3.4.2 Spektroskopische Eigenschaften	87
3.4.2.1 IR-Spektren	87
3.4.2.2 NMR-Spektren	88
3.5 Dinitrosylbis(triphenylphosphan)mangan-Komplexe	89
3.5.1 Synthese des Hydrids	89
3.5.2 Synthese der Lewis-sauren Verbindungen	90
3.5.3 Reaktionen der Lewis-sauren Verbindungen	91
3.5.4 Spektroskopische Eigenschaften	92
3.6 IR-Absorptionen der schwach koordinierten Anionen	94
4. SILICIUMMONOXID-EIN NEUER KOMPLEXLIGAND ?	97
4.1 Literaturübersicht	97
4.2 Darstellung von SiO und Umsetzung mit Übergangsmetallverbindungen	97
5. EXPERIMENTELLER TEIL	101
5.1 Allgemeine Arbeitstechniken	101
5.2 Geräte zur Bestimmung der physikalischen Daten	101
5.3 Synthese von Ausgangsverbindungen	102
5.3.1 2,4,6-Tri- <i>t</i> -butylbenzoylchlorid (5a)	102
5.3.2 3,4-Dichlor-2,5-pyrrolindion (32)	103
5.3.3 Natriumpentacarbonylrhenat und -manganat	103
5.3.4 Hydridodinitrosylbis(triphenylphosphan)mangan	104
5.4 Darstellung der Verbindungen	104
5.4.1 Darstellung von Acylpentacarbonylrhenium-Komplexen	104

5.4.1.1 Pentacarbonyl(2,4,6-tri- ^t butylbenzoyl)rhenium (6a)	104
5.4.1.2 Pentacarbonylpivaloylrhenium (6b)	104
5.4.1.3 Pentacarbonyl(^c hexanoyl)rhenium (6c)	105
5.4.1.4 Tris(pentacarbonyl)(trimesoyl)trirhenium (7)	105
5.4.2 Acylverbrückte-Komplexe	105
5.4.2.1 Bis[(tetracarbonyl)(μ -tri- ^t butylbenzoyl)rhenium] (8a)	105
5.4.2.1.1 Kristallstrukturbestimmung von 8a	105
5.4.2.2 Bis[μ - ^t butanoyl(tetracarbonyl)rhenium] (8b)	106
5.4.3 Quadratsäurederivate	107
5.4.3.1 μ -(3,4-Dioxo-1-cyclobuten-1,2-diyl)-bis(pentacarbonylrhenium) (10a)	107
5.4.3.1.1 Röntgenstrukturanalyse von 10a	107
5.4.3.2 μ -(3,4-Dioxo-1-cyclobuten-1,2-diyl)-bis(pentacarbonylmangan) (10b)	108
5.4.3.3 μ -(3,4-Dioxo-1-cyclobuten-1,2-diyl)-bis[tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolfram] (10c)	109
5.4.3.4 μ -(3,4-Dioxo-1-cyclobuten-1,2-diyl)-bis[tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)molybdän] (10d)	109
5.4.3.5 Pentacarbonyl(2-chlor-3,4-dioxo-1-cyclobuten-1-yl)mangan (11a)	110
5.4.3.6 Tricarbonyl(2-chlor-3,4-dioxo-1-cyclobuten-1-yl)-(η^5 -cyclopentadienyl)wolfram (11b)	110
5.4.3.7 Tricarbonyl(2-chlor-3,4-dioxo-1-cyclobuten-1-yl)(η^5 -cyclopentadienyl)molybdän (11c)	111
5.4.3.8 Carbonyldichloro(2-chlor-3,4-dioxo-1-cyclobuten-1-yl)-bis(triphenylphosphan)iridium (11d)	111
5.4.3.9 Bis(pentacarbonyl)- μ -(3,4-dioxo-1-cyclobuten-1,2-diyl)manganrhenium (12a)	112
5.4.3.10 μ -(3,4-Dioxo-1-cyclobuten-1,2-diyl)(pentacarbonylmangan)[tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolfram] (12b)	112
5.4.3.11 μ -(3,4-Dioxo-1-cyclobuten-1,2-diyl)[tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolfram](pentacarbonylrhenium) (12c)	113
5.4.3.12 (η^2 -1,2-Dichlor-2,3-dioxo-1-cyclobuten)bis(triphenylphosphan)platin (13)	113

5.4.3.13 1,1-Bis(triphenylphosphan)-4,5-dichlor- 4-platinacyclopenten-2,3-dion (14)	113
5.4.4 Maleinsäureanhydrid- und Maleinimid-Verbindungen	114
5.4.4.1 Allgemeine Synthesevorschrift	114
5.4.4.2 Beschreibung der Produkte	115
5.4.4.2.1 Kristallstrukturbestimmung von 16a	119
5.4.4.3 Synthese der einkernigen Rhenium-Verbindungen	119
5.4.5 Darstellung der Lewis-sauren Komplexe	120
5.4.5.1 Nach der Silbersalz-Methode	120
5.4.5.2 Methylabstraktion aus 46	120
5.4.5.3 Hydridabstraktion aus 50	121
5.4.6 Umsetzung von Lewis-Säuren	121
5.4.6.1 Synthese der Xanthin-pentacarbonylrhenium- Komplexe	121
5.4.6.2 Umsetzung von 51a und b	122
6. LITERATURVERZEICHNIS	123

Verzeichnis der Abkürzungen

s	stark
sh	Schulter
m	mittel
w	schwach
br	breit
Ph	Phenyl-
Tol, o-Tol	2-Methylphenyl-
Xyl	2,6-Dimethylphenyl-
Benz	1-Phenylmethyl-
cHex	Cyclohexyl-
Me	Methyl
Triflat	Trifluormethansulfonat

1. Decarbonylierung von Acylpentacarbonylrhenium-Komplexen

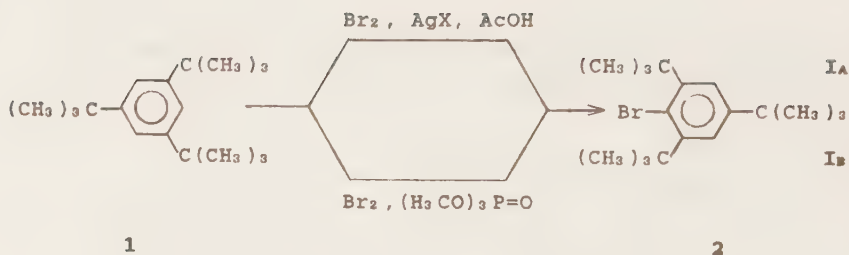
RCORE(CO)₅ mit sperrigen Resten R

1.1 Literaturübersicht

Unter den sperrigen Resten, die in den vergangenen Jahren vorwiegend in der Chemie der Hauptgruppenelemente zur kinetischen Stabilisierung von thermodynamisch instabilen Verbindungen große Bedeutung erlangt haben, nehmen das 1954 erstmals von Bartlett et. al. ¹ sowie Betts und Barclay ² in größeren Mengen dargestellte 1,3,5-Tri-^tbutylbenzol **1** und dessen Derivate eine Sonderstellung ein. Dieser Rest schirmt das C¹-Kohlenstoffatom des Benzolrings und dessen Substituenten besonders stark ab. Dies zeigt sich augenfällig an der Tatsache, daß von 2,4,6-Triphenylbenzol eine Grignard-Verbindung ³ und davon ausgehend monomere Aryl-Kupfer- und -Silber-Komplexe ⁴ zugänglich sind. Von **1** wurde dagegen keine Grignard-Verbindung erhalten ⁵.

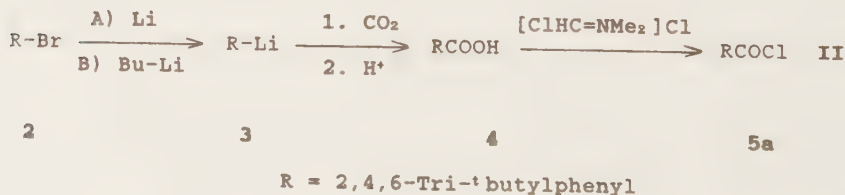
Ausgangsverbindungen für die Synthese von thermodynamisch instabilen Hauptgruppenelementverbindungen sind Brom-2,4,6-tri-^tbutylbenzol **2** ^{2, 6-8}, 2,4,6-Tri-^tbutylphenyllithium **3** ⁹, 2,4,6-Tri-^tbutylbenzoesäure **4** und deren Derivate ^{2, 8-10}. Für die Bromierung des 1,3,5-Tri-^tbutylbenzols werden in der Literatur prinzipiell zwei Möglichkeiten beschrieben:

1. Die elektrophile Bromierung mit Silbersalzen als Lewissäure nach Gleichung Ia ^{2, 6, 8}.
2. Die direkte Bromierung mit Trimethylphosphat als Lösungsmittel nach Gleichung Ib ^{5, 7}.



Die Lithiierung der Bromverbindung ist ebenfalls auf zwei Wegen möglich, nämlich direkt durch die Umsetzung von Brom-2,4,6-tri-*t*-butylbenzol 2 mit metallischem Lithium in Ether bei Siedetemperatur ⁹ oder durch Umsetzung von 2 mit Butyllithium in Ether bei tiefen Temperaturen ⁸⁻¹⁰.

Beide Reaktionen weisen Nachteile auf: Als Nebenreaktion tritt bei der ersten Methode eine Etherspaltung ein, die zum Ausgangsprodukt 1 führt und dadurch die Ausbeute senkt. Bei der zweiten Methode entsteht aus überschüssigem Butyllithium bei der weiteren Umsetzung zur Carbonsäure mit CO₂ als Nebenprodukt Buttersäure.



Zur Darstellung von 1,3,5-Tri-*t*-butylbenzoylchlorid 5a wählten wir nicht die Methode der Umsetzung der Carbonsäure mit Thionylchlorid und Pyridin in Ether, sondern die Chlorierung mit dem "Vilsmeier-Reagenz" (Chlormethyldimethyliminiumchlorid)

in Ether, welche eine etwas bessere Ausbeute lieferte ¹¹.

Gleichung II gibt eine Zusammenfassung der Reaktionswege zur Verbindung 5a wieder.

Die große Bedeutung des 2,4,6-Tri-*t*-butylphenyl-Restes liegt darin, daß mit Hilfe dieses großvolumigen Restes Diaryldiphosphene, -arsene, -arsenphosphene und -disilene dargestellt werden konnten. Dieses Forschungsgebiet wurde in verschiedenen Übersichtsartikeln dargestellt ^{12,13}. In der Borchemie wurde das 2,4,6-Tri-*t*-butylphenol zur Synthese von Borenium- und Boriniumionen verwendet ^{14,15}.

Eingang in die Komplexchemie und in die metallorganische Chemie haben dagegen bis jetzt nur die Phosphan- und Diphosphenderivate des 2,4,6-Tri-*t*-butylbenzols gefunden. Sie wirken dabei als "normale" σ - oder π -Donoren mit der bekannten Reaktivität ¹³.

1.2 Synthese und Reaktivität von Acyl-, Alkyl- und Aryl-Mangan- und Rhenium-Komplexen

Da diese Verbindungen als Zwischenstufen bei der Hydrierung und Hydroformylierung von Olefinen auftreten, wurden sie eingehend untersucht.

Schon bei der Entdeckung des Acetyl- und Benzoyl-pentacarbonylmangans durch *Coffield et.al.* ¹⁶ fiel auf, daß die Acyl-Komplexe beim Erwärmen Kohlenmonoxid abgeben und dabei die Alkyl-pentacarbonylmangan-Komplexe liefern, die auch auf anderem Wege direkt zugänglich sind ¹⁷. Die Reaktion ist reversibel, bei 34 bar CO-Druck bilden sich aus den Alkyl-Verbindungen wieder die Acylverbindungen zurück.

Hieber und Mitarbeiter konnten weitere Acyl-, Alkyl- und Aryl-pentacarbonylmangan und -rhenium Verbindungen darstellen ¹⁸⁻²⁰ und u.a. durch Infrarotspektroskopie genau charakterisieren. Andere Arbeitsgruppen zeigten in der Folge, daß die Bildung der Acylkomplexe aus den Alkylpentacarbonylmangan-Komplexen nicht nur durch Carbonylierung, sondern auch durch Umsetzung mit anderen σ -Donor-Liganden wie Aminen ²¹ und Phosphanen erfolgen kann ²²⁻²⁵.

1.3 Mechanismus der Decarbonylierung und Carbonylierung

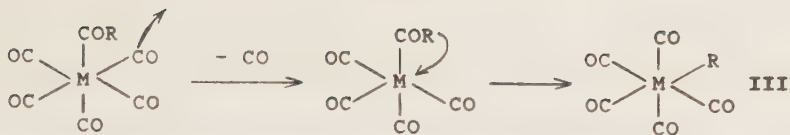
Untersuchungen zum Mechanismus der Decarbonylierung und Carbonylierung von Organometallverbindungen wurden häufig durchgeführt und in Übersichtsarbeiten zusammengefaßt ^{26, 27}.

Für diese Studien wurden drei verschiedene Methoden verwendet:

1. Verfolgung der Reaktionskinetik,
2. Untersuchung der Stereochemie an organischen Liganden,
3. Untersuchung der Stereochemie am Metallzentrum.

Durch die kinetischen Befunde wird nahegelegt, daß sowohl die Decarbonylierung einer Acyl-Verbindung und die Carbonylierung einer Alkyl-Verbindung über die gleiche koordinativ ungesättigte Zwischenstufe $M(CO)_4COR$ ($M = Mn, Re$) verlaufen müssen. Dieses "16-Elektronensystem" entsteht durch die Abspaltung eines CO-Moleküls bzw. durch Wanderung des organischen Restes zum C-Atom einer Carbonylgruppe.

Die Insertion von CO in eine Metall-Kohlenstoffbindung, oder genauer die Wanderung des organischen Restes zur Carbonylgruppe erfolgt unter Retention der Konfiguration am α -Kohlenstoff der Alkyl-Gruppe ^{28, 29, 30}.



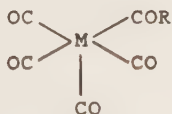
1. Decarbonylierung

2. Alkylwanderung

Die Untersuchung der Stereochemie am Zentralmetallatom durch die Verwendung von markiertem ^{13}CO ergab, daß die Alkyl-Acyl-Umwandlung von $\text{MeMn}(\text{CO})_5$ zwischen einem cis-ständigem CO und der Alkylgruppe erfolgt ^{31, 32}.

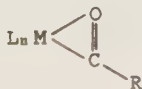
Für die Struktur der 16-Elektronen-Zwischenstufe $\text{RCOM}(\text{CO})_4$ gibt es zwei Möglichkeiten:

1. Eine quadratische Pyramide mit einer η^1 -Acylgruppe:



Aus den Ergebnissen der kinetischen Studien wurde diese Zwischenstufe abgeleitet. Daneben wurde diese Zwischenstufe auf Grund theoretischer Berechnungen gefordert ^{33, 34}. Zusätzlich wird sie als Produkt in Matrixisoliationsuntersuchungen favorisiert ³⁵.

2. Eine "side-on" gebundene η^2 -Acylgruppe:



Diese Koordination wurde u.a. bei Ruthenium-, Zirkon-³⁶⁻³⁹ und Eisen-Komplexen⁴⁰ gefunden. Für diese Zwischenstufe spricht der Verlauf der Reaktion von p-Toluyl-pentacarbonylmangan mit Synthesegas (Mischung von H₂ und CO im Verhältnis 1/1)⁴¹.

1.4 Darstellung von Acylpentacarbonylrhenium-Komplexen

Durch die Umsetzung von Natriumpentacarbonylrhenat mit Alkylhalogeniden und Carbonsäurechloriden **5** wurden bereits mehrere Alkyl-, Acyl- und Arylpentacarbonylrhenium-Verbindungen dargestellt^{18,19,20}.



	R
a	C ₆ H ₂ [C(CH ₃) ₃] ₃
b	C(CH ₃) ₃
c	C ₆ H ₁₂

Nesmeyanov und Mitarbeiter erhielten Chlor- und Methyl-substituierte Benzoylpentacarbonylrhenium-Komplexe und aus diesen durch Decarbonylierung die entsprechenden Phenylverbindungen⁴²⁻⁴⁵. Durch Umsetzung von Phthaloylchloriden wurden zweiker-nige Komplexe erhalten⁴⁶.

In dieser Arbeit haben wir Carbonsäurechloride **5** mit den sperrigen Resten -2,4,6-Tri-^tButylphenyl, -^tButyl und -^cHexyl eingesetzt und die entsprechenden Acylpentacarbonylrhenium-Verbindungen **6** dargestellt (Gleichung IV).

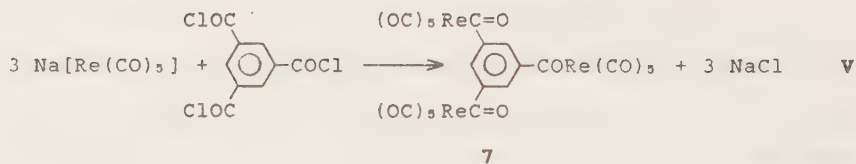
Wie auch andere Acylpentacarbonylrhenium-Komplexe zeigen die Verbindungen **6** im IR-Spektrum eine charakteristische Acylbande bei ca. 1590 cm⁻¹.

Tabelle I IR-Daten von **6** und **7**

Verb	$\nu(\text{CO})$	$\nu(>\text{C}=\text{O})$	$\delta(\text{CO})$
6a ^{*)}	2133m 2036s 2018s 1987s	1596s	601s 583s 375s
6a ^{**))}	2135w 2040sh 2018s 1998sh	1605m	--
6b ^{*)}	2131m 2056m 2004s 1985s 1945sh	1586s 1570sh	604s 583s
6b ^{**))}	2133m 2062m 2045w 2015s 1998sh	1589s 1565sh	--
6c ^{*)}	2131m 2071sh 2033s 2001s 1981s 1944sh	1592s	601m 584m 373m
7 ^{*)}	2137m 2070sh 2000ss(br)	1583s 1563sh	589s 579s 366s

^{*)} In KBr; ^{**))} in CH₂Cl₂ kompensiert

Die Umsetzung mit Trimesylchlorid liefert gemäß Gleichung V einen dreikernigen Carbonylrhenium-Komplex **7**.



Die spektroskopischen Daten der Verbindungen 6 und 7 sind den Tabellen I und II zu entnehmen.

Tabelle II $^1\text{H-NMR}$ -Daten von 6 und 7

Verb	6a	6b	6c	7 ^{a)}
$\delta^1\text{H}$	1.34 s (18 H, o- ^t Bu) 1.36 s (9 H, p- ^t Bu) 7.25 s (2 H, arom.)	0.99 s	2.7 m (1 H) 1.9 - 1.1 m (10 H)	7.53 s

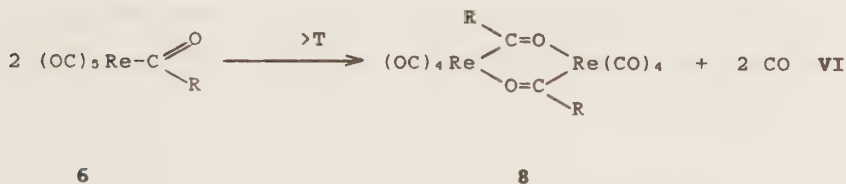
In CD_2Cl_2 -Lösung, ^{a)} in CD_3NO_2 , jeweils auch int. Standart

1.5 Decarbonylierung der Acylpentacarbonylrheniumverbindungen

Wie oben bereits beschrieben wurde, entsteht normalerweise bei der thermischen Decarbonylierung der Acyl-Komplexe die entsprechende Alkyl- oder Aryl-Verbindung ⁴⁷. Werden dagegen Acylverbindungen mit sperrigen Resten verwendet, so kann keine Wanderung des organischen Restes eintreten. Nach Nesmeyanov und Mitarbeiter entsteht bei der Decarbonylierung des o-Tolylpentacarbonylrheniums nicht die o-Tolylverbindung, sondern

es wird $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ isoliert ⁴⁵. Wie erwartet, bildet andererseits die o-Chlorbenzoylverbindung bei der thermischen Decarbonylierung den o-Chlorphenyl-Komplex. Diese Beobachtungen wurden auf die Bildung von $\text{Re}(\text{CO})_5$ - und R-Radikalen zurückgeführt. Auf Grund der höheren Raumerfüllung der Methylgruppe gegenüber dem Chloratom wird die Dimerisation des Pentacarbonylrhenium-Radikals vor der Umlagerung zum Arylkomplex bevorzugt.

Werden die Verbindungen **6a** und **6b** unter leicht vermindertem Druck in der Nähe des Schmelzpunktes kurzzeitig erhitzt, so entstehen, wie in Gleichung VI gezeigt, unter Decarbonylierung die Bis(μ -Acyltetracarbonylrhenium)-Komplexe **8** ¹¹.



	R
a	$\text{C}_6\text{H}_2[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$
b	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$

Bei **6c** tritt unter diesen Reaktionsbedingungen zwar eine Zersetzung auf, die aber weder Pentacarbonyl(c-hexyl)rhenium, noch eine Verbindung analog **8** und auch nicht $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ lieferte. Wegen der hohen Zersetzungstemperatur von $\approx 204^\circ\text{C}$ konnte mit **7** keine kontrollierte Decarbonylierung durchgeführt werden. Im IR-Spektrum von **8** beobachtet man das Verschwinden der Acyl-Bande bei $\text{ca. } 1590 \text{ cm}^{-1}$ und ein neue Bande bei $\text{ca. } 1515 \text{ cm}^{-1}$,

die den verbrückenden Acyl-Gruppen zugeordnet werden kann.

Diese Bande wird auch bei Eisen-⁴⁸ und Ruthenium-Komplexen⁴⁹ $(OC)_3M(RCO)_2M(CO)_3$ ($M = Fe, Ru$) gefunden.

Für die Monoacylbrücke zwischen Pentacarbonylchrom und Pentacarbonylrhenium tritt diese Bande nicht auf, da in dieser Verbindung die Brücke als Carbenkomplex mit einer Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung und einer Kohlenstoff-Sauerstoff-Einfachbindung vorliegt⁵⁰.

Aus den 1H -NMR-Spektren von **8** ergibt sich ebenfalls, daß keine Wanderung des Restes R zum Metall stattgefunden hat, denn die Signale sind im Gegensatz zu anderen Alkyl- und Aryl-Verbindungen nur wenig hochfeldverschoben⁵¹.

Das Auftreten der nach kleineren Wellenzahlen verschobenen "Acyl"-Bande im IR-Spektrum zeigt eine Verminderung der Bindungsordnung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff an; es ist jedoch keine Einfachbindung entstanden, da diese - als "Ethergruppierung" - bei noch viel tieferen Wellenzahlen erscheinen sollte. Die Lage der Signale der Reste im 1H -NMR-Spektrum legt eine C-O-Bindung mit hohem Doppelbindungscharakter nahe.

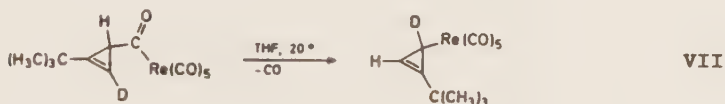
Mit dieser Reaktion konnte erstmals ein sicherer Beweis für das Auftreten einer "16-Elektronen"-Zwischenstufe $RCORE(CO)_4$ bei der Decarbonylierung erbracht werden.

Für eine Zwischenstufe mit "side on"-gebundener Acylgruppe wäre keine Dimerisation mehr zu erwarten.

Die Bildung eines zweikernigen Komplexes wird auch durch eine Molmassenbestimmung von **8b** gestützt.

Die Reaktion beginnt mit der Abspaltung eines Moleküls CO, der dann im Normalfall die Wanderung des Restes R folgt. Wegen der räumlichen Ausdehnung der hier verwendeten Reste ist diese Umlagerung aber nicht möglich.

Ebenso ist eine 1,2-Umlagerung mit Decarbonylierung, analog der von *Desrosiers* und *Hughes* bei der Umwandlung von Cyclopropen-acylpentacarbonylrhenium zur Cyclopropenyl-Verbindung nach Gleichung VII, beschriebenen ³², nicht möglich, da beide o-Positionen durch Substituenten belegt sind.



Die Stabilisierung der Zwischenstufe bei der Reaktion von **6a** und **6b** nach Gleichung VI erfolgt mangels anderer Liganden durch eine Dimerisierung der beiden Tetracarbonylfragmente zur Verbindung **8**. Als Ligand zur Bildung der günstigen Koordinationszahl 6 des Rheniums wird im Fall der sperrigen Reste die Acylgruppe herangezogen, die über den Sauerstoff an das zweite Rhenium koordiniert wird.

In Berechnungen von *Berke* und *Hoffmann* wurde festgestellt, daß das Dimere, analog **8**, bei der Decarbonylierung von Pentacarbonylmethylmangan in einer Energiesenke von 11 kcal/mol liegt ³³. Durch die sperrigen Reste in **6a** und **6b** können nun diese thermodynamisch nur mäßig beständigen Verbindungen kinetisch stabilisiert und als luft- und wasserunempfindliche Substanzen isoliert und charakterisiert werden.

Die spektroskopischen Daten sind den Tabellen III und IV zu entnehmen.

Tabelle III IR-Daten von **8**

Verb	$\nu(\text{CO})$	$\nu(>\text{C}=\text{O})$	$\delta(\text{CO})$
8a ^{*)}	2087m 2027sh 2006s 1989s 1952s 1926sh	1512s	617m 587m 365m
8b ^{*)}	2093m 2015s 2000s 1981s 1972s 1952-1914s(br)	1520s	--
8b ^{**)}	2092m 2007ss 1979sh 1929s	1518s	

^{*)} In KBr; ^{**) in CH_2Cl_2 kompensiert}

Tabelle IV ^1H -NMR-Daten von **8**

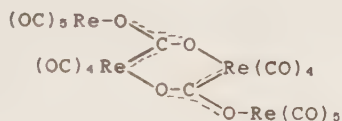
	8a	8b
$\delta^1\text{H}$	1.28 s, 18 H, o- ^t Bu 1.32 s, 9 H, p- ^t Bu 7.31 s, 2 H, Aromat	1.08 s

In CD_2Cl_2 als Lsgm. und int.Standart

1.6 Röntgenstrukturanalyse von **8a**

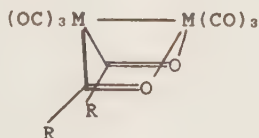
Die Verbindung **8a** konnte aus Ether kristallin erhalten werden. Die Standardabweichungen der Bindungslängen sind relativ groß und es treten signifikante Differenzen zwischen äquivalenten Bindungen auf; deshalb ist eine eingehende Diskussion der Bindungslängen nicht sinnvoll.

Die Röntgenstrukturanalyse zeigte aber eindeutig, daß das Molekül **8a** einen nahezu planaren Sechsring aus den beiden Re-C-(R)-O-Einheiten bildet, wie dies auch durch die Rechnungen von Berke und Hoffmann gefordert wurde ⁵³. Ein ähnlicher Sechsring liegt im Bis- μ^3 -CO₂-verbrückten, vierkernigen Carbonylrhenium-Komplex **9** ^{53,54} vor.



9

In den Eisen-^{49,55} und Ruthenium-Komplexen ⁵⁰ sind die Acyl-Kohlenstoff-Atome am gleichen Metall gebunden; diese Moleküle enthalten dadurch eine Spiegelebene. Als weiteres Merkmal weisen diese Komplexe auf Grund von Metall-Metall-Bindungen eine ausgeprägte Wannenform auf.



M = Fe, Ru

Weiterhin ist ein polymerer Ruthenium-Komplex bekannt, in welchem die Brücken-acylgruppen "antiparallel" angeordnet sind, allerdings in einem Raumnetz zu unterschiedlichen Metallatomen ⁵⁶. Zahlreiche weitere Metallverbindungen mit ein, zwei oder drei Acylbrücken wurden beschrieben ⁵⁷.

Die Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen V und VI angegeben.

Die Abbildungen I und II zeigen **8a** mit Blick in die Ebene des Metallacyclus und auf diese Ebene.

Einen Hinweis auf die hohe sterische Beanspruchung des Moleküls **8a** liefern die großen Abweichungen der Acyl-Kohlenstoff-Atome aus den Ringebenen der Tri-^tbutylphenyl-Gruppen um 84 bzw. 86 pm. Die Ringatome selbst zeigen nur maximal 10 pm Abweichung von der C₆-Ringebene. Die tertiären Kohlenstoff-Atome der ^tButyl-Gruppen sind dagegen bis zu 50 pm aus dieser Ebene herausgedreht.

Tabelle V Bindungslängen von **8a** [pm]

Re(1)-C(1)	192.8(35)	Re(1)-C(2)	196.1(38)
Re(1)-C(3)	196.5(36)	Re(1)-C(4)	210.8(2)
Re(1)-O(11)	214.0(19)	Re(1)-C(12)	217.8(36)
C(1)-O(1)	116.6(41)	C(2)-O(2)	115.3(46)
C(3)-O(3)	117.5(47)	C(4)-O(4)	101.4(1)
Re(2)-C(6)	194.9(25)	Re(2)-C(7)	183.7(34)
Re(2)-C(8)	197.1(28)	Re(2)-C(9)	194.4(29)
Re(2)-C(11)	221.8(29)	Re(2)-O(12)	208.3(26)
C(6)-O(6)	115.1(31)	C(7)-O(7)	125.1(41)
C(8)-O(8)	120.3(35)	C(9)-O(9)	118.0(35)
C(11)-O(11)	115.0(30)	C(11)-C(36)	164.4(38)
C(12)-O(12)	113.1(39)	C(12)-C(18)	171.5(43)
C(13)-C(14)	140.6(34)	C(13)-C(18)	143.4(34)
C(13)-C(19)	150.5(35)	C(14)-C(15)	140.8(38)
C(15)-C(16)	136.3(40)	C(15)-C(27)	158.3(40)
C(16)-C(17)	140.0(38)	C(17)-C(18)	144.9(36)
C(17)-C(23)	156.8(45)	C(19)-C(20)	143.4(46)
C(19)-C(21)	151.2(58)	C(19)-C(22)	151.0(51)
C(23)-C(24)	150.6(46)	C(23)-C(25)	146.1(52)
C(23)-C(26)	150.0(56)	C(27)-C(28)	148.9(51)
C(27)-C(29)	151.6(51)	C(27)-C(30)	158.8(53)
C(31)-C(32)	140.1(31)	C(31)-C(36)	143.4(33)
C(31)-C(37)	157.6(32)	C(32)-C(33)	140.1(34)
C(33)-C(34)	140.6(33)	C(33)-C(45)	155.0(35)
C(34)-C(35)	136.3(30)	C(35)-C(36)	143.6(33)
C(35)-C(41)	152.8(34)	C(37)-C(38)	147.3(35)
C(37)-C(39)	158.1(37)	C(37)-C(40)	147.2(33)
C(41)-C(42)	160.9(35)	C(41)-C(43)	151.1(35)
C(41)-C(44)	151.8(43)	C(45)-C(46)	155.2(43)
C(45)-C(47)	150.8(51)	C(45)-C(48)	161.3(46)

Abbildung I Blick in die Sechsring-Ebene von **8a**

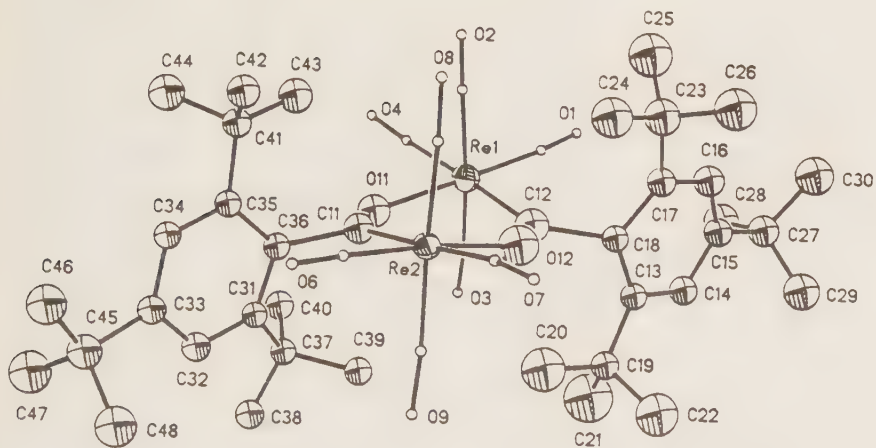


Abbildung II Blick auf die Ringebene in **8a**

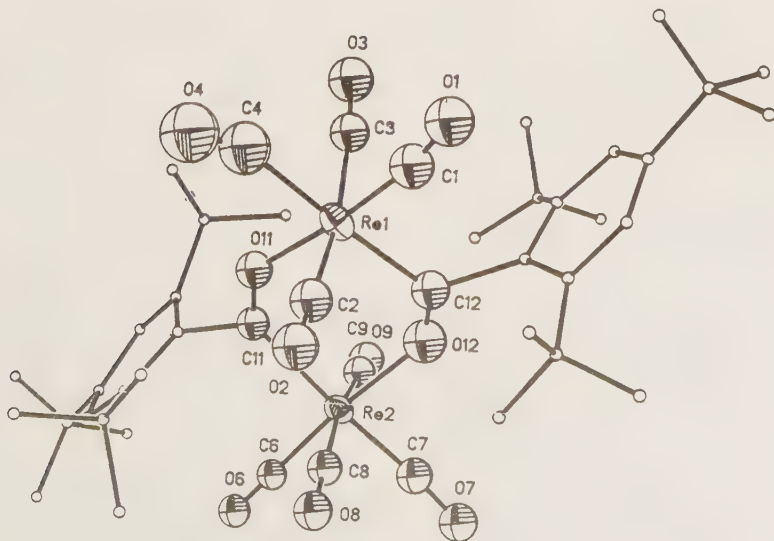


Tabelle VI Bindungswinkel von 8a [°]

C(1)-Re(1)-C(2)	89.2(15)	C(1)-Re(1)-C(3)	86.3(14)
C(2)-Re(1)-C(3)	167.7(14)	C(1)-Re(1)-C(4)	88.0(11)
C(2)-Re(1)-C(4)	87.7(11)	C(3)-Re(1)-C(4)	80.6(11)
C(1)-Re(1)-O(11)	174.3(13)	C(2)-Re(1)-O(11)	92.9(11)
C(3)-Re(1)-O(11)	90.6(11)	C(4)-Re(1)-O(11)	86.8(6)
C(1)-Re(1)-C(12)	92.2(14)	C(2)-Re(1)-C(12)	95.3(15)
C(3)-Re(1)-C(12)	96.3(14)	C(4)-Re(1)-C(12)	176.9(10)
O(11)-Re(1)-C(12)	92.8(10)	Re(1)-C(1)-O(1)	169.2(32)
Re(1)-C(2)-O(2)	176.5(22)	Re(1)-C(3)-O(3)	174.1(32)
Re(1)-C(4)-O(4)	158.6(1)	C(6)-Re(2)-C(7)	89.8(12)
C(6)-Re(2)-C(8)	91.1(11)	C(7)-Re(2)-C(8)	83.8(13)
C(6)-Re(2)-C(9)	84.8(11)	C(7)-Re(2)-C(9)	86.8(13)
C(8)-Re(2)-C(9)	169.7(12)	C(6)-Re(2)-C(11)	94.0(11)
C(7)-Re(2)-C(11)	176.2(12)	C(8)-Re(2)-C(11)	95.5(11)
C(9)-Re(2)-C(11)	94.1(11)	C(6)-Re(2)-O(12)	173.1(11)
C(7)-Re(2)-O(12)	84.5(12)	C(8)-Re(2)-O(12)	92.2(11)
C(9)-Re(2)-O(12)	91.0(11)	C(11)-Re(2)-O(12)	91.8(10)
Re(2)-C(6)-O(6)	178.0(22)	Re(2)-C(7)-O(7)	168.8(25)
Re(2)-C(8)-O(8)	175.4(23)	Re(2)-C(9)-O(9)	171.2(23)
Re(2)-C(11)-O(11)	129.9(23)	Re(2)-C(11)-C(36)	117.7(15)
O(11)-C(11)-C(36)	112.4(25)	Re(1)-O(11)-C(11)	133.0(21)
Re(1)-C(12)-O(12)	128.8(29)	Re(1)-C(12)-C(18)	116.9(17)
O(12)-C(12)-C(18)	114.3(31)	Re(2)-O(12)-C(12)	137.3(28)
C(14)-C(13)-C(18)	119.5(22)	C(14)-C(13)-C(19)	116.4(22)
C(18)-C(13)-C(19)	123.9(20)	C(13)-C(14)-C(15)	119.8(25)
C(14)-C(15)-C(16)	120.4(24)	C(14)-C(15)-C(27)	115.0(24)
C(16)-C(15)-C(27)	124.5(25)	C(15)-C(16)-C(17)	122.1(27)
C(16)-C(17)-C(18)	118.0(24)	C(16)-C(17)-C(23)	113.7(25)
C(18)-C(17)-C(23)	128.2(24)	C(12)-C(18)-C(13)	121.9(22)
C(12)-C(18)-C(17)	118.7(22)	C(13)-C(18)-C(17)	117.7(22)
C(13)-C(19)-C(20)	115.2(27)	C(13)-C(19)-C(21)	114.4(25)
C(20)-C(19)-C(21)	105.0(32)	C(13)-C(19)-C(22)	111.4(26)
C(20)-C(19)-C(22)	109.8(27)	C(21)-C(19)-C(22)	99.9(31)
C(17)-C(23)-C(24)	115.0(28)	C(17)-C(23)-C(25)	112.7(29)
C(24)-C(23)-C(25)	108.6(32)	C(17)-C(23)-C(26)	107.5(29)
C(24)-C(23)-C(26)	107.0(29)	C(25)-C(23)-C(26)	105.5(32)
C(15)-C(27)-C(28)	106.3(27)	C(15)-C(27)-C(29)	110.9(24)
C(28)-C(27)-C(29)	111.7(30)	C(15)-C(27)-C(30)	110.0(26)
C(28)-C(27)-C(30)	111.8(27)	C(29)-C(27)-C(30)	106.1(30)
C(32)-C(31)-C(36)	119.7(21)	C(32)-C(31)-C(37)	116.4(20)
C(36)-C(31)-C(37)	123.3(18)	C(31)-C(32)-C(33)	121.3(23)
C(32)-C(33)-C(34)	116.8(20)	C(32)-C(33)-C(45)	118.4(22)
C(34)-C(33)-C(45)	124.7(22)	C(33)-C(34)-C(35)	123.6(21)
C(34)-C(35)-C(36)	119.3(21)	C(34)-C(35)-C(41)	120.5(21)
C(36)-C(35)-C(41)	119.9(19)	C(11)-C(36)-C(31)	118.7(21)
C(11)-C(36)-C(35)	121.7(21)	C(31)-C(36)-C(35)	116.9(20)
C(31)-C(37)-C(38)	114.1(18)	C(31)-C(37)-C(39)	110.8(20)
C(38)-C(37)-C(39)	104.9(20)	C(31)-C(37)-C(40)	108.1(20)
C(38)-C(37)-C(40)	110.8(21)	C(39)-C(37)-C(40)	108.0(19)
C(35)-C(41)-C(42)	110.1(19)	C(35)-C(41)-C(43)	116.2(21)
C(42)-C(41)-C(43)	110.3(22)	C(35)-C(41)-C(44)	105.7(22)
C(42)-C(41)-C(44)	104.6(21)	C(43)-C(41)-C(44)	109.2(22)
C(33)-C(45)-C(46)	110.5(24)	C(33)-C(45)-C(47)	110.5(23)
C(46)-C(45)-C(47)	112.3(27)	C(33)-C(45)-C(48)	109.1(24)
C(46)-C(45)-C(48)	104.7(24)	C(47)-C(45)-C(48)	109.6(26)

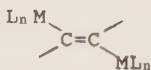
2. σ -Metallierte cyclische Endione

2.1 Literaturübersicht

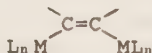
Als interessante Klasse von metallorganischen Verbindungen erscheinen die mit Übergangselementen bismetallierten Ethan-, Ethen- und Ethin-Komplexe vom Typ A - C. Bisher sind zahlreiche alken- und alkinverbrückte Komplexe mit einer C_2 -Einheit bekannt und wurden auch in Übersichtsarbeiten umfassend dargestellt ⁵⁸⁻⁶¹.



A



B



B'

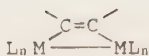
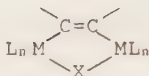
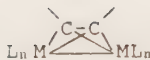


C

Besondere Stabilität weisen dabei Rhenium-, Wolfram- und Goldverbindungen auf, wie zum Beispiel: $(OC)_5 ReCH_2CH_2Re(CO)_5$ ⁶², $cp(OC)_3 WCH_2CH_2W(CO)_3 cp$ ^{63, 64}, $(OC)_5 ReC \equiv CRe(CO)_5$ ⁶⁵, $Ph_3PAu-C \equiv CAuPPh_3$ ⁶⁶ und $RAuC \equiv CAuR$ ⁶⁷.

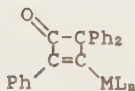
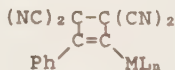
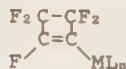
Von den alkinverbrückten Verbindungen des Types B sind nur wenige Verbindungen bekannt: $[(NC)_5CoCH=CHCo(CN)_5]$ ⁶⁸, $Ph_3PAu-CCF_3=CCF_3-AuPPh_3$ ⁶⁹, $L_2M[CCF_3=CCF_3]_2ML_2$ mit $M = Ir$ ⁷⁰ oder Pt ⁷¹, und $cp(OC)(Ph_3P)RuCCF_3=CCF_3Ru(CO)(Ph_2PC_6H_4C_5H_4)$ ⁷². Daneben ist noch die Hauptgruppenelementverbindung $R_2AlCPh=CPhAlR_2$ bekannt ⁷³.

Weiterverbreitet sind alkinverbrückte Komplexe mit zusätzlicher Metall-Metall-Bindung oder Liganden-Brücke vom Typ D und E ⁷⁴⁻⁷⁷.

**D****E****F**

Eine Verwandtschaft besteht zu den Dimetallatetrahedranen **F**, bei denen eine Bis- $(\mu\text{-}\eta^2, \eta^2\text{-C}_2\text{R}_2)$ -Brücke auftritt. Klassische Vertreter dieser Verbindungsklasse sind die Additionsprodukte von Ethinen an Metallcarbonyle, zum Beispiel an $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ⁷⁸. In dieser Gruppe von Verbindungen trifft man auch auf Heterometall-Komplexe ⁷⁹.

Verbindungen mit einer einfach metallierten C-C-Doppelbindung in deren Nachbarschaft sich gute Acceptorgruppen befinden, wie **G** ⁸⁰, **H** ^{81, 82} und **I** ⁸³, sind dargestellt worden.

**G****H****I**

2.2 Reaktivität von 1,2-Dichlorethen-Derivaten

In der organischen Synthese findet das Quadratsäuredichlorid als Ausgangsprodukt zur Darstellung zahlreicher Substanzen Verwendung. Dabei spielt die nucleophile Substitution von Chlor durch Lewis-Basen eine wesentliche Rolle; es können dabei u.a. Betaine und andere "push-pull"-Systeme entstehen ⁸⁴⁻⁸⁷. Pyrrolidino-Bisamide der Quadratsäure wurden durch Röntgenstrukturanalyse charakterisiert ⁸⁸. Die Reaktionen der Qua-

dratsäure und ihrer Derivate sind in mehreren Übersichtsartikeln zusammengefaßt ⁸⁹⁻⁹².

Dichlormaleinsäureanhydrid wurde in Cycloadditionsreaktionen als Katalysator zur Überführung von 1,4-Dienen in 1,3-Diene verwendet, da sich aus den Komponenten keine stabilen Diels-Alder-Addukte bilden ⁹³.

N-Alkyl-substituierte 2,3-Dichlormaleinimide sind potentielle Fungizide ^{94,95}.

Durch geeignete Substitution und Reaktionen kann auch die Bildung von Polymeren erreicht werden; aus diesem Grund sind die Synthese und die Reaktionen dieser Verbindungen eingehend untersucht ⁹⁶⁻¹⁰⁰.

In jüngster Zeit finden N-substituierte 2,3-Dichlormaleinimide als Ausgangsprodukte zur Synthese annelierter Heterocyclen Verwendung, die wiederum als Farbstoff für Textilien geeignet erscheinen ¹⁰¹.

In die metallorganische Chemie haben diese Verbindungen bisher wenig Eingang gefunden; so wurde insbesondere das Maleinimid-anion als σ -Donor eingesetzt ¹⁰²⁻¹⁰⁷. Maleinimid und Maleinsäureanhydrid können wegen ihrer C-C-Doppelbindung auch als π -Donor-Liganden fungieren ¹⁰⁸⁻¹¹¹.

Interessante Liganden in der Komplexchemie sind die Phosphino-Derivate der Quadratsäure, des Maleinsäureanhydrids und von N-substituierten Maleinimiden ¹¹²⁻¹¹⁷.

2.2.1 Reaktionen von Quadratsäuredichlorid mit Übergangsmetall-Komplexen

Aus Oxalsäuredichlorid und Carbonylmetallaten konnten oxalyl-

verbrückte Übergangsmetallcarbonyle dargestellt werden. Allerdings zeichnen sich diese Verbindungen $(OC)_5M-CO-CO-M(CO)_5$ ($M = Mn, Re$) durch geringe Stabilität aus; die Rheniumverbindung zersetzt sich bereits bei Raumtemperatur, die Manganverbindung oberhalb $-20\text{ }^{\circ}C$ in THF ¹¹⁸.

Durch die Umsetzungen von Quadratsäuredichlorid **9** mit organischen Nucleophilen wurden wir angeregt, diese Reaktionen auch mit metallorganischen Nucleophilen zu versuchen.

Dies erschien umso aussichtsreicher, da **9** als vinyloges ¹¹⁹ Oxalylchlorid aufgefaßt werden kann.

2.2.1.1 Umsetzung mit Carbonylmetallaten

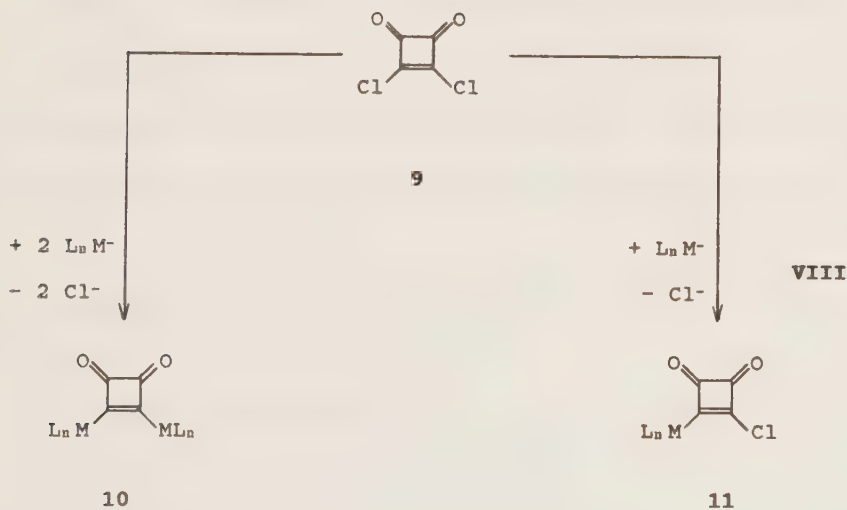
Als Nucleophile wurden $Re(CO)_5^-$, $Mn(CO)_5^-$, $CpW(CO)_3^-$ und $CpMo(CO)_3^-$ eingesetzt. Aus elektrochemischen und kinetischen Untersuchungen ist deren Abstufung in der Nucleophilie genau bekannt ^{120, 121}.

Anion	relative Nucleophilie
$CpFe(CO)_2^-$	70.000.000
$Re(CO)_5^-$	25.000
$CpW(CO)_3^-$	≈ 500
$Mn(CO)_5^-$	77
$CpMo(CO)_3^-$	67

Bei der Umsetzung von **9** mit diesen Carbonylmetallaten treten die zweifach und einfach metallierten Cyclobutendione **10** und **11** auf (Gleichung VIII).

Die Verbindungen **10** und **11** bilden sich in Abhängigkeit von der Nucleophilie der Carbonylmethylate, der Stöchiometrie und den Reaktionsbedingungen. Mit dem starken Nucleophil $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ entsteht ausschließlich **10a**. Die schwächeren Nucleophile reagieren bei Raumtemperatur zu den Verbindungen **11**, bei tiefen Temperaturen (-78°C) und einer mit abnehmender Nucleophilie zunehmenden Reaktionszeit lassen sich die Verbindungen **10** isolieren. Meist entstehen jedoch Gemische aus **10** und **11**, die sich durch die unterschiedliche Löslichkeit in THF, CH_2Cl_2 oder Hexan trennen lassen.

10b läßt sich von **11a** leicht durch Sublimation abtrennen.



Verb.	ML_n
10a	$\text{Re}(\text{CO})_5$
10b	$\text{Mn}(\text{CO})_5$
10c	$\text{cpW}(\text{CO})_3$
10d	$\text{cpMo}(\text{CO})_3$

Verb.	ML_n
11a	$\text{Mn}(\text{CO})_5$
11b	$\text{cpW}(\text{CO})_3$
11c	$\text{cpMo}(\text{CO})_3$

Die Verwendung von stärkeren Nucleophilen wie Dicarboxylcyclopentadienylferrat, Tricarboxylbis(triphenylphosphan)manganat oder Dinitrosylbis(triphenylphosphan)manganat führt zur Zersetzung von **9**; nach der Reaktion läßt sich in den IR-Spektren des Produktes Cyclobutendion nicht mehr nachweisen.

Möglicherweise findet eine Ringöffnung statt, wie sie bei Cyclobuten- und Benzocyclobutadien-Derivaten mit Dicarboxylcyclopentadienylferrat beschrieben wurde ^{122, 123}.

2.2.1.1.1 IR- und NMR-Spektren von **10** und **11**

Die Verbindungen **10** und **11** lassen sich anhand ihrer IR-Spektren einfach unterscheiden. Die Streckschwingungen der α -Diketone von **11** und **10** reagieren empfindlich auf die Bindung von einem oder zwei Metallatomen an den Vierring. Die Wellenzahlen der C=O-Schwingungen werden zu tieferen Wellenzahlen verschoben.

In den Verbindungen **11** sind die $\nu(\text{CO})$ -Banden um ca. 30 cm^{-1} und in **10** um ca. 80 cm^{-1} gegenüber **9** zu kleineren Wellenzahlen verschoben.

Dies läßt sich durch eine Polarisierung durch das Metall erklären. Das Metall erfährt eine Positivierung, die eine partielle negative Ladung an den Keto-Gruppen bewirkt. Diese "Ladungstrennung" ist wegen der Konjugation über den Vierring leicht zu bewerkstelligen, da **9** einerseits als α -Diketon mit einer 1,2-Dichlorethen-Einheit oder andererseits als vinyloges Säurechlorid aufgefaßt werden kann.

Diese positive Polarisierung der jeweiligen Metallzentren kann zusätzlich aus den Lagen der Metall-Carbonyl-Streckschwingun-

Tabelle VII Vergleich der Metallcarbonylschwingungen

Verb	$\nu(\text{CO})$	Lit
MeMn(CO) ₅	2113w-m 2009ss	a)
10b	2120m 2090w 2060sh 2050sh 2025sh 2000s	
11a	2140m 2090w 2065w 2035s 2018m	
F ₃ BFMn(CO) ₅	2166vw(sh) 2072vs(br) 2035s 1991w *)	b)
MeRe(CO) ₅	2127w-m 2070m(sh) 2022s(sh) 2005ss 1971s)	a)
10a	2145w 2137m 2083w 2055sh 2018sh 1955ss(br)	b)
F ₃ BFre(CO) ₅	2165vw(sh) 2055vs(br) 2014s 1970w *)	

in KBr, *) in Nujol

Lit.: a) ²⁰, b) ¹²⁴Tabelle VIII Vergleich der ¹H-NMR-Verschiebungen des C₅H₅

Verb	$\delta^1\text{H}$	Verb	$\delta^1\text{H}$	Lit
cpW(CO) ₃ Me	5.40 *)	cpMo(CO) ₃ Me	5.29 *)	a)
10c	5.94 **)	10d	5.80 **)	
11b	6.08 **)	11c	5.98 **)	
cpW(CO) ₃ FBF ₃	6.15 ***)	cpMo(CO) ₃ FBF ₃	6.00 ***)	b)

*) CDCl₃ (TMS), **) CD₂Cl₂ (int 5.33), ***) CD₂Cl₂ (int 5.30)Lit.: a) ¹²⁵, b) ¹²⁶

gen abgeleitet werden. Diese sind zwischen den Lagen der "anionischen" (Me-) und "kationischen" (F₃BF-) Komplexe zum Bei-

spiel des Rheniums und Mangans angesiedelt; die Daten sind der Tabelle VII zu entnehmen.

Einen weiteren Beweis für die Positivierung der Metallatome in den Komplexen **10** und **11** bieten die chemischen Verschiebungen in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Wolfram- und Molybdänverbindungen, deren Signale für die Ringprotonen des cp's ebenfalls zwischen denen von "anionischen" (Me^-) und "kationischen" (F_3BF^-) Verbindungen liegen.

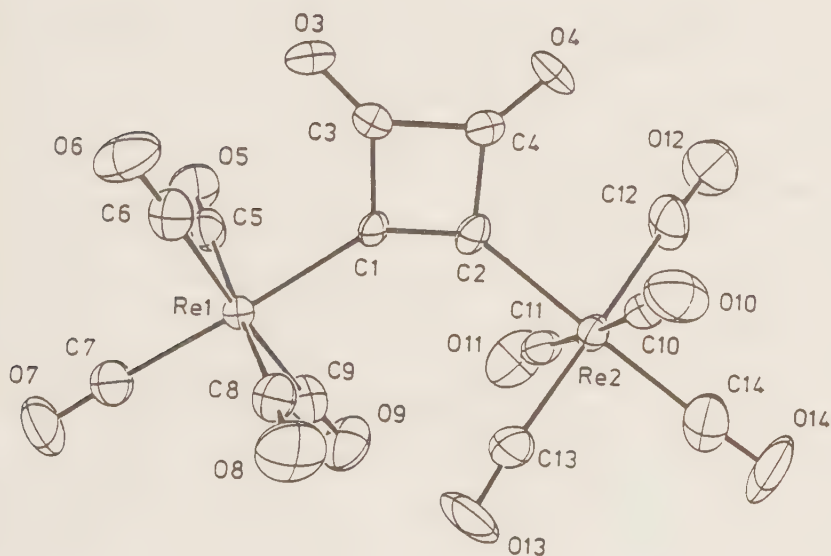
Weitere spektroskopische Daten der Verbindungen **10** und **11** sind in Tabelle XI zusammengestellt.

2.2.1.1.2 Röntgenstrukturanalyse von **10a** ¹²⁷

In **10a** sind die beiden $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Fragmente an einen nahezu planaren 3-Cyclobuten-1,2-dion-Vierring gebunden (Abbildungen III und IV, Tabellen IX und X). Die Re-C Bindungen zum Vierring ($2.17(1)/2.18(1)$ Å) sind gegenüber typischen $\text{Re-C}(\text{sp}^3)$ Einfachbindungen deutlich verkürzt (vgl. $\text{Re-C } 2.304(8)$ Å in $(\text{CO})_5\text{Re-CH}_2\text{CH}_2\text{-Re}(\text{CO})_5$ ⁶², bzw. $2.308(17)$ Å in $(\text{CO})_5\text{Re-CH}_3$ ¹²⁸ (Elektronenbeugung)). Dies dürfte nicht nur durch den etwas kleineren kovalenten Radius der sp^2 -hybridisierten C-Atome C1/C2 bedingt sein, sondern auch einen partiellen Mehrfachbindungscharakter der Re-C1/C2 Bindungen widerspiegeln. Damit im Einklang steht die C1-C2 Doppelbindung, die etwas gegenüber dem Doppelbindungs-Standard von 1.33 Å aufgeweitet ist. Ihr Wert entspricht einer C-C-Bindung wie sie zwischen zwei Dreifachbindungen in Diinen auftritt ¹²⁹. Die C-C Einfachbindungen im Cyclobutendion-Vierring entsprechen den Werten typischer $\text{C}(\text{sp}^2)\text{-C}(\text{sp}^2)$ Einfachbindungen (C1-C3/C2-C4), bzw. sind ge-

ringfügig aufgeweitet (C3-C4 1.55(2) Å). Letzteres dürfte im wesentlichen durch die gegenseitige elektrostatische Abstoßung der C=O Dipole bedingt sein, wie es in einer Vielzahl vicinaler Diketone mit annähernd koplanaren Ketogruppen beobachtet wird.

Abbildung III Blick auf die Cyclobutendion-Ringebene in **10a**



Die exocyclischen Winkel an C1/C2 sind deutlich unterschiedlich und lassen sich durch die Raumfüllung der benachbarten $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Gruppen erklären. Bemerkenswerterweise sind die äquatorialen CO-Gruppen fast ausnahmslos zum Cyclobutendion-Vierling hin geneigt. Dies wurde auch bei den oben erwähnten Re-Alkyl-Verbindungen beobachtet und dürfte elektronische Ursachen haben.

Der Vierring C1-C4 ist nicht exakt planar, sondern etwas um die Verbindungslinie der C1-C2 und C3-C4 Mittelpunkte verdrillt (Ebenenwinkel C1,C3,C4/C1,C2,C4 5.4°; C3,C1,C2/C2,C4,C3 5.5°; Torsionswinkel Re1-C1-C2-Re2 0°; O3-C3-C4-O4 11.9°). Neben der bereits erwähnten elektrostatischen Abstoßung der Keto-Gruppen ist die Ursache dafür sicherlich auch in der Raumerfüllung der Re(CO)₅-Gruppen zu suchen. Wie aus Abbildung IV unmittelbar hervorgeht, stehen die äquatorialen CO-Gruppen an Re1 in guter Näherung gestaffelt zu den Bindungen C1-C3 und C1-C2 (z.B. C6-Re1-C1-C3 -34.7°). Eine Minimierung der sterischen Wechselwirkungen zwischen den Carbonyl-Gruppen an Re1/Re2, insbesondere zwischen C13-O13 und C8-O8/C9-O9 erfordert hingegen eine weniger gute Staffellung der äquatorialen CO-Gruppen an Re2 mit C2-C1 und C2-C4 (vgl. Abbildung IV). Durch die Verdrillung des Vierringes und durch Rotation der Re2-(CO)₅-Gruppe um die Re2-C2 Bindung versucht das Molekül einer zu starken Annäherung von C12-O12 und C4-O4 auszuweichen. Die intramolekularen Abstände zwischen diesen Atomen sind jedoch noch relativ kurz, besonders C4-C12 3.15 Å, O4-C12 2.99 Å und O4-O12 3.20 Å. Die Torsionswinkel C12-Re2-C2-C4 und C13-Re2-C2-C1 betragen -26.0° bzw. -21.9°.

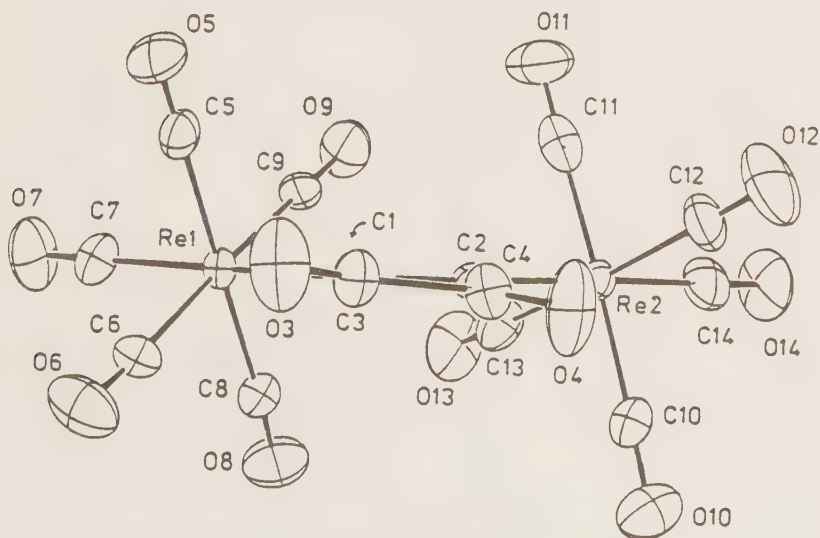
Tabelle IX Wichtige Abstände für 10a [Å]

Re1 - C1	2.18(1)	Re2 - C2	2.17(1)
C1 - C2	1.37(1)	C3 - C4	1.55(2)
C1 - C3	1.51(2)	C2 - C4	1.49(1)
C3 - O3	1.23(1)	C4 - O4	1.21(1)
Re1 - C7	1.99(1)	Re2 - C14	2.00(2)
Re1 - C5	2.04(1)	Re2 - C10	1.96(1)
Re1 - C6	2.03(1)	Re2 - C12	2.04(1)
Re1 - C8	2.02(1)	Re2 - C11	1.94(1)
Re1 - C9	1.99(1)	Re2 - C13	2.02(1)

Tabelle X Wichtige Winkel für 10a [°]

Re1- C1 - C2	144.0(8)	Re2- C2 - C1	143.2(8)
Re1- C1 - C3	122.3(7)	Re2- C2 - C4	124.0(8)
C2 - C1 - C3	93.7(9)	C1 - C2 - C4	92.7(9)
C1 - C3 - C4	85.6(8)	C2 - C4 - C3	87.7(9)
C1 - C3 - O3	136(1)	C2 - C4 - O4	136(1)
C4 - C3 - O3	138(1)	C3 - C4 - O4	136(1)
C1 - Re1- C7	177.0(5)	C2 - Re2- C14	178.0(6)
C1 - Re1- C5	86.7(4)	C2 - Re2- C10	88.8(4)
C1 - Re1- C6	36.9(5)	C2 - Re2- C12	88.7(5)
C1 - Re1- C8	91.0(4)	C2 - Re2- C11	87.9(4)
C1 - Re1- C9	89.9(4)	C2 - Re2- C13	90.8(5)

Abbildung IV Blick in die Cyclobutendion-Ringebene 10a

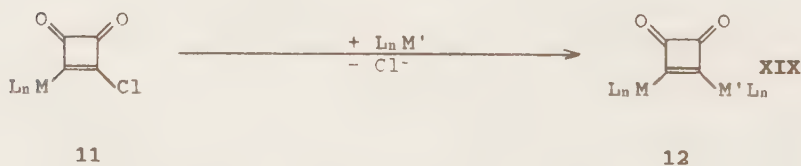


2.2.1.1.3 Reaktionen von **11**

2.2.1.1.3.1 Reaktionen mit Carbonylmetallaten

Durch Umsetzung von **11** mit weiteren Carbonylmetallaten (Gleichung XIX) sind die heterometallischen, zweikernigen Komplexe **12** zugänglich.

Bemerkenswerterweise reagiert jeweils nur das gegenüber dem Metallzentrum in **11** stärker nucleophile Carbonylmetallat. Ein Metallaustausch zu den symmetrischen dimetallischen Komplexen **10a** bzw. **10c** - wie bei Ethylenverbrückten Komplexen beobachtet⁶² - findet nicht statt.



Verb.	L _n M	L _n M'
12a	Mn(CO) ₅	Re(CO) ₅
12b	Mn(CO) ₅	cpW(CO) ₃
12c	cpW(CO) ₃	Re(CO) ₅

Bei den Verbindungen **12** sind in den IR-Spektren ähnlich wie bei **10** die Keto-Streckschwingungen charakteristisch um ca. 80 cm⁻¹ zu tieferen Wellenzahlen gegenüber **9** verschoben.

Die übrigen spektroskopischen Daten (Tabelle XI) sind gegenüber denen von **10** und **11** nicht signifikant verschieden.

Tabelle XI IR und NMR-Daten der Verbindungen **10** bis **12**

Verb	(MCO)	(>CO)	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$
10a	2145w 2137m 2083m 2056s 2021s 1997s(br)	1730s 1699m	--	--
10b	2130sh 2125m 2080w 2050sh 2025sh 2005s	1785w 1738s 1699m	--	--
10c	2040s 2020sh 1925ss(br)	1770w 1728s 1686m	5.9	91.9
10d	2038s 2026sh 1980-1929ss(br)	1730s 1689m	5.8	--
12a	2144m 2137sh 2126m 2081w 2067 -1974ss(br)	1784m 1734s 1700m	--	--
12b	2120m 2070w 2035sh 2010s 2000sh 1940m1920s	1735s 1694m	6.14	
12c	2140m 2097w 2070m 2030s 1985ss(br) 1918s	1731s 1691m	6.1	91.9
11a	2140m 2090sh 2065w 2035s2018m	1782s 1747m	--	--
11b	2040s 1935ss	1772s 1743m	6.1	91.9
11c	2045m 1955ss	1772s 1735m	6.0	92.8
11d	2070s	1788s 1771m 1746m	--	--

IR-Spektren in KBr, NMR-Spektren in CD_2Cl_2 als interner Standard (5.33 ^1H , 53.6 ^{13}C)

2.2.1.1.3.2 Reaktionen beim Erhitzen

Wird **11a** im Vakuum rasch auf 116 - 118 °C erhitzt, so sublimiert ein kleiner Teil von **11a** unzersetzt und es verbleibt ein Rückstand von **10b**, wie die IR-Spektren der beiden Substanzen zeigten. **11a** ist somit zu **10b** und **9** "disproportioniert".

11b zersetzt sich unter den gleichen Bedingungen unter Gasentwicklung.

2.2.1.1.3.3 Reaktion mit anderen Nucleophilen

11a setzt sich mit Propylamin zu einem Produktgemisch um. Nach den IR-Spektren wird dabei sowohl Chlor als auch CO in **11a** substituiert.

2.2.1.1.4 Reaktivität von 10a

Die Verbindung **10a** ist äußerst stabil, sie zeigt keine für C-C-Doppelbindungen oder Ketone charakteristischen Reaktionen. Die Rheniumpentacarbonyleinheiten sind ebenfalls wenig reaktiv:

- Die C-C-Doppelbindungs-Probe mit Brom ¹³⁰ verläuft selbst nach langer Reaktionszeit erfolglos. Nach ca. 3 Wochen lassen sich im IR-Spektrum nur Bromopentacarbonylrhenium, jedoch keine Ketobanden nachweisen.

Die Doppelbindung wird, wie der Röntgenstrukturanalyse zu entnehmen ist, räumlich durch die beiden Re(CO)₅-Einheiten vollkommen abgeschirmt, so daß kein Angriff an der Doppelbindung

möglich ist.

- Es erfolgt keine Bildung von Schiff'schen Basen ¹³¹ mit 1,2-Diaminobenzol (o-Phenylendiamin), selbst unter extremen Bedingungen, wie in Acetanhydrid/Eisessig bei Siedetemperatur.

- Es findet keine Wittig-Reaktion mit einem Ylid (Ethoxycarbonylmethylentriphenylphosphoran) statt.

- Die beiden Keto-Sauerstoffatome lassen sich durch Schwefel nicht ersetzen.

10 reagiert bei Raumtemperatur nicht mit "Laweson-Reagenz" (2,4-Bis(4-methoxyphenyl)-1,3,2,4-dithiadiphosphetan-2,4-dithion) ¹³² in Pyridin; bei Siedetemperatur tritt Zersetzung des gesamten Moleküls auf. Das IR-Spektrum deutet auf eine Rheniumtricarbonylverbindung hin, die aber nicht identifiziert wurde.

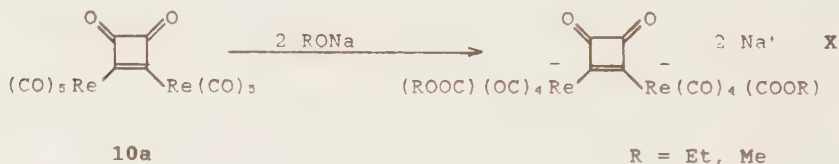
- Es erfolgt keine Addition von Organometallverbindungen, wie Tetrafluoroboratopentacarbonylrhenium, Ethenbis(triphenylphosphan)platin oder Bis(cyclooctadienyl)nickel, und Kupfer(I)- und Kupfer(II)-salzen zu einer Chelatverbindung, wie sie mit Tetrathioquadrat erhalten werden konnte ^{133, 134}.

- Es erfolgt keine Oxidation durch H₂O₂ zum Maleinsäureanhydrid-Derivat, wie sie für Phenylcyclobutendion beschrieben wurde ¹³⁵.

- Mit Tetrafluoroborsäure-Etherat und Triphenylmethyltetrafluoroborat erfolgt zwar eine Reaktion, die Suspension von 10a in CH₂Cl₂ wird bei der Zugabe des Reagenzes gelöst bzw. zum Teil gelöst; aber bei der Aufarbeitung kann nur mehr 10a isoliert werden.

- In 10a läßt sich CO durch σ -Donoren wie Triphenylphosphan, Pyrrol, Pyridin oder Dipropylamin selbst bei langer Reaktionszeit und erhöhter Temperatur nicht substituieren.

- Die Reaktion von **10a** mit Natriumalkoholaten verläuft quantitativ gemäß der Hieber-Basenreaktion ^{136, 137}, an beiden Rheniumpentacarbonyl-Einheiten. Bei der Titration einer Suspension von **10a** in Alkohol mit Alkoholat im Alkohol tritt vollständige Lösung ein; nach dem Eindampfen der Reaktionslösung ist im IR-Spektrum des Produktes das Bandenmuster und die -lage eines Tetracarbonyls festzustellen. Nach längerem Stehen oder wässriger Aufarbeitung wird wieder quantitativ **10a** zurückgebildet (Gleichung X).



Im IR-Spektrum des Produktes der Hieber-Basenreaktion wird nur noch eine Ketobande bei 1685 cm^{-1} und die Alkoxycarbonyl-Bande bei 1615 cm^{-1} beobachtet. Die tiefere Lage der Ketobande kann auf die negative Ladung des Moleküls zurückgeführt werden. Weiterhin tritt eine starke Bande bei 1255 cm^{-1} auf, die nicht im IR-Spektrum von **10a** erscheint. Es erfolgt keine nucleophile Addition des Alkoholats an den Diketonteil der Verbindung (Ketalbildung).

2.2.1.2 Oxidative Addition

Bei der oxidativen Addition ¹³⁸ handelt es sich um die Reaktion einer Verbindung X-Y mit einer koordinativ ungesättigten

Übergangsmetallverbindung, in deren Zuge sich die Koordinationszahl und die Oxidationsstufe des Metalls jeweils um zwei erhöhen (Gleichung XI).



Besonders eingehend untersucht wurden die "Vaska"-Verbindung (Carbonylchlorobis(triphenylphosphan)iridium) und Ethenbis-(triphenylphosphan)platin.

Als addierbare Verbindungen kommen nahezu alle zweiatomigen Elemente, Säuren, organische Halogenderivate und weitere organische Verbindungen in Betracht.

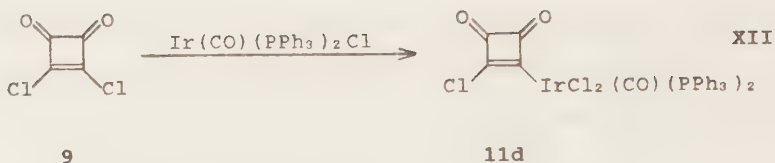
Da auch Säurechloride bei oxidativen Additionsreaktionen eingesetzt worden waren, haben wir 9 mit den beiden Standard-Reagentien umgesetzt.

2.2.1.2.1 Umsetzung mit Carbonylchloro-bis-(triphenylphosphan)iridium

Die Reaktion mit der Vaska-Verbindung verläuft wie erwartet als normale oxidative Addition des Säurechlorides ab ¹³⁹.

Es entsteht der Iridium(III)-Komplex 11d im Sinne einer trans-Addition des Säurechlorides, dies wird durch die hohe Stabilität gegenüber der Decarbonylierung angezeigt, welche auch beim Produkt der oxidativen Addition von Milchsäurechlorid beobachtet wurde ¹⁴⁰.

Das IR-Spektrum von 11d weist die für einfache Chloridsubstitution typische Verschiebung der Cyclobutendionbanden auf.



Die vollständigen IR-Daten sind in Tabelle XI enthalten. Im ^{31}P -NMR-Spektrum von **11d** tritt ein Signal bei $\delta = -15.3$ auf.

2.2.1.2.2 Umsetzung mit Ethen-bis(triphenylphosphan)platin

Die oxidative Addition von **9** an Ethen-bis(triphenylphosphan)-platin nimmt einen anderen Weg.

Bei der Umsetzung wird zuerst ein gelbes Pulver **13** erhalten, das sich beim Stehen, sowohl an Luft als auch unter Argon, langsam nach rot verfärbt. Das IR-Spektrum zeigt, daß der rote Festkörper aus mehreren Verbindungen besteht; eine davon ist **11e**. Wird der gelbe Festkörper erwärmt, z.B. im Strahlengang eines IR-Spektrometers, so erfolgt die Umwandlung in **11e** und **14** wesentlich schneller. Nur durch FT-IR-Spektroskopie kann **13** allein nachgewiesen werden.

Läßt man eine Lösung von **13** in Toluol oder Benzol stehen, so wird nur ein Produkt **14** gebildet, das als rotes Pulver ausfällt. Dieses ist ebenfalls im Gemisch nach Zersetzung von **13** enthalten.

Klarheit über den Ablauf der Reaktionen schafften die ^{31}P -NMR-Spektren.

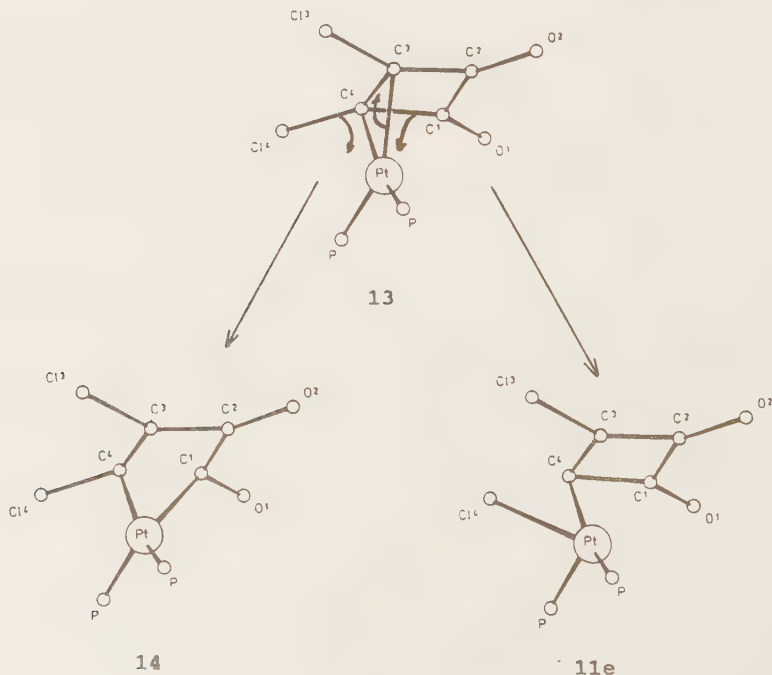
Der erste Reaktionsschritt ist die oxidative Addition an die Doppelbindung von **9**. **13** kann als Platinacyclopropan mit einem

Die Molekülgeometrie von **13** dürfte analog zu der des Komplexes mit Methylphenylcyclobutendion sein, welche durch Röntgenstrukturanalyse gesichert wurde ¹⁴⁵; sie ist in Abbildung V wiedergegeben.

Die Bildung der Verbindungen **11e** und **14** kann als [1,3]-sigmatrope Umlagerung - ein in der organischen Chemie häufiger Reaktionstyp ^{146, 147, 148} - aufgefaßt werden.

Im Reaktionsverlauf wird die Pt-C³-Bindung gelöst und es bildet sich die C³-C⁴-Doppelbindung. **11e** bzw. **14** entstehen durch Lösen der Cl⁴-C⁴-Bindung bzw. der C¹-C⁴-Bindung und Knüpfen der Cl-Pt-Bindung bzw. der Pt-C¹-Bindung.

Abbildung V Strukturmodell zur Reaktion nach Gleichung XIII



Der Reaktionsverlauf dürfte konzertiert sein, da sich in den NMR-Spektren von **13** bereits Spuren von **14** nachweisen lassen. Im Falle einer nicht konzertierten Reaktion müßten Diradikale auftreten, die die NMR-Messung beeinträchtigen könnten. Durch diesen Reaktionsablauf wird **14** nur als Produkt der asymmetrischen Insertion entstehen. Wegen der sigmatropen Umlagerung ist es nicht nötig, daß in der Molekülgeometrie wesentliche Änderungen auftreten.

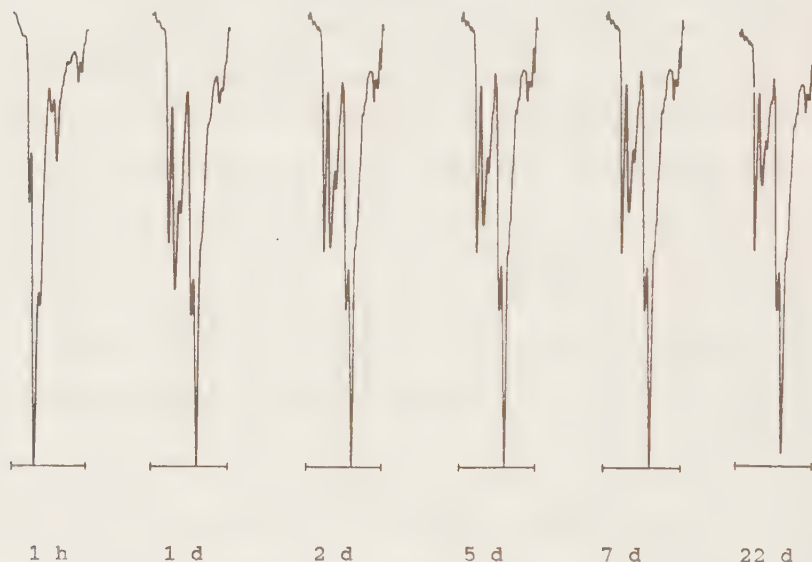
Die Pt-P-Kopplungskonstanten von **11e** lassen auf eine cis-Addition schließen, wie sie auch von *Leidl*¹⁴⁹ bei der Reaktion von Ethen-bis(triphenylphosphan)platin mit C-Acetyl-N-phenylhydrazidchlorid beobachtet wurde.

Für die cis-Addition zu **11e** spricht auch der sterische Ablauf bei der elektrocyclischen Umlagerung, da das Chloratom in **13** bereits die cis-Anordnung gegenüber dem Platin aufweist. Für eine trans-Addition wäre neben der Bildung der Pt-Cl-Bindung zusätzlich noch eine Wanderung des Chloratoms notwendig; diese ist aber unter den Bedingungen einer Festkörperreaktion sehr unwahrscheinlich.

Die spektroskopischen Daten der Verbindungen **11e** und **14** stehen in guter Übereinstimmung mit ähnlichen, bereits bekannten Verbindungen und konnten auf diese Weise eindeutig zugeordnet werden.

Die IR-Spektren eines KBr-Presslings von **13**, der für mehrere Wochen beobachtet wurde, sprechen dafür, daß sich nach etwa 3 Wochen ein Gleichgewicht zwischen den Verbindungen **13**, **14** und **11e** einstellt. In Abbildung VI ist ein Ausschnitt (1850 - 1550 cm^{-1}) aus dem IR-Spektrem dieses KBr-Presslings, in zeitlicher Abfolge gezeigt.

Abbildung VI Gleichgewichtseinstellung bei der Umlagerung



IR-Spektren ($1850 - 1550 \text{ cm}^{-1}$) zu verschiedenen Zeitpunkten nach der Präparation von **13**. Die Transmissionen sind in den einzelnen Spektren nicht gleich, sondern auf einen Maximalwert für die gewählte Skalenhöhe optimiert.

Tabelle XII IR und ^{31}P -NMR-Daten von **13**, **14** und **11e**

Verb	$\nu(\text{CO})$	$\delta^{31}\text{P}$	$^2J(\text{PF}) [\text{Hz}]$	$^1J(\text{Ppt}) [\text{Hz}]$
13	1757s 1734m	26.8s		3843
14	1686sh 1669s	20.6d	9.9	1582
	1653s 1649s	24.3d		2925
11e	1780s	14.3d	18.7	3819
	1753m	18.8d		2011

IR.: In KBr, ^{31}P - NMR.: in $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$ (ca. 10:1)

2.2.2 Reaktionen von 2,3-Dichlormaleinsäureanhydrid

Der sterische Einfluß durch die Erweiterung des Ringes gegenüber 9 bei der Bildung von Ethin-verbrückten Komplexen sollte untersucht werden.

2.2.2.1 Umsetzung mit Carbonylmetallaten

Die Umsetzung von 15 mit Carbonylmetallaten in Ether ergab nur mit Pentacarbonylrhenat die zweikernige Verbindung 16a; die übrigen Nucleophile lieferten - auch bei sehr langen Reaktionszeiten und tiefen Temperaturen - nur die einfach metallierten Verbindungen 17.

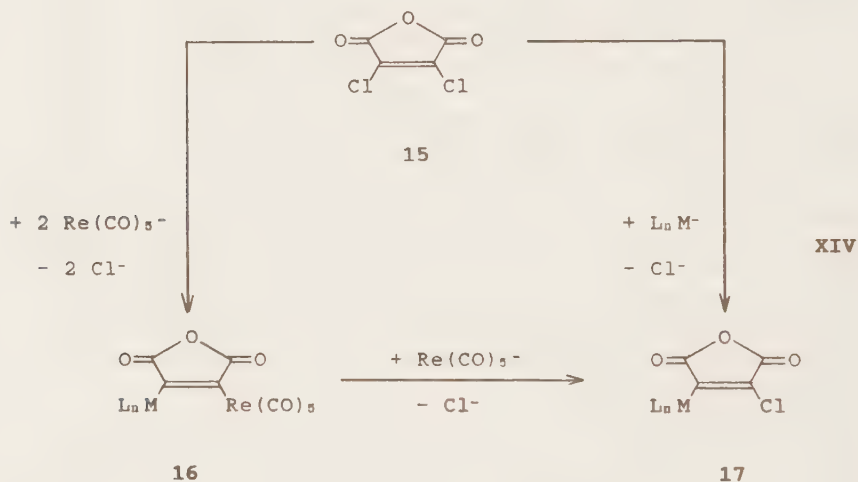
Bei Raumtemperatur in THF reagiert 15 mit $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ zu einem Gemisch von 16a und 17a, das sich durch mehrmalige Umkristallisation in Aceton unter Zugabe von Wasser trennen ließ. Die Verbindungen 16 und 17 können wiederum durch die charakteristische langwellige Verschiebung der Anhydridbanden unterschieden werden.

Die Differenz zwischen 15 und 16 beträgt ca. 90 cm^{-1} , die von 17 ca. 45 cm^{-1} .

Wie bei den Quadratsäurederivaten ist auch bei den Maleinsäureanhydridderivaten das Metall positiviert, was in den Bandenlagen der Metall-Carbonylschwingungen zum Ausdruck kommt.

Wird 17b mit $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ umgesetzt, so entsteht der gemischt-verbrückte Komplex 16b analog zu den Verbindungen 12. Dagegen läßt sich Chlor in 17b, c nicht durch $\text{CpW}(\text{CO})_3^-$ bzw. $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ substituieren.

Die Reaktion zum gemischten, zweikernigen Komplex **16** ist hier nur noch möglich, wenn als Zweitsubstituent $\text{Re}(\text{CO})_5$ Verwendung findet.



Verb.	$\text{L}_n \text{M}$
16a	$\text{Re}(\text{CO})_5$
16b	$\text{Mn}(\text{CO})_5$

Verb.	$\text{L}_n \text{M}$
17a	$\text{Re}(\text{CO})_5$
17b	$\text{Mn}(\text{CO})_5$
17c	$\text{cpW}(\text{CO})_3$
17d	$\text{cpMo}(\text{CO})_3$

Diese Befunde weisen daraufhin, daß neben der Nucleophilie der Carbonylmetallate noch andere Parameter in die Reaktivität von **15** und **17** eingehen.

Die spektroskopischen Daten der Verbindungen **16** und **17** sind in Tabelle XV dargestellt.

2.2.2.2 Röntgenstrukturanalyse von 16a

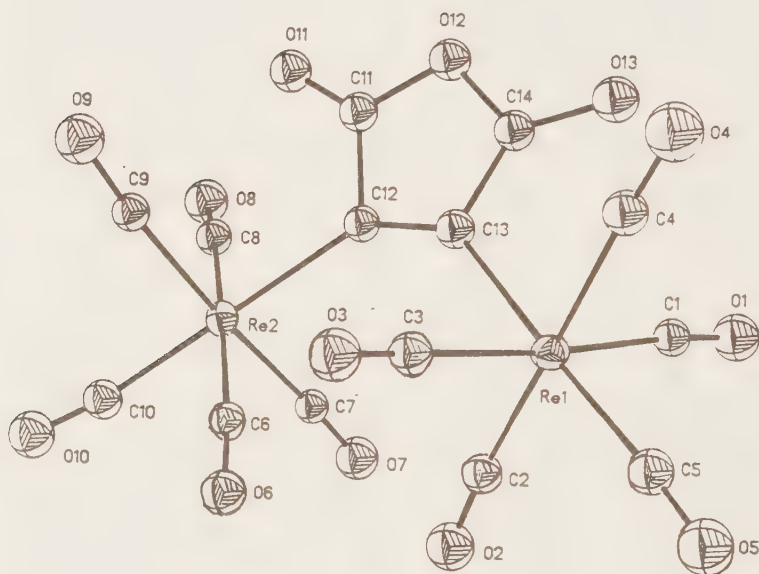
Bei dieser Verbindung sind die Re-C-Abstände mit 2.215(22)/2.225(23) Å erneut kürzer als in typischen Re-C(sp³)-Einfachbindungen, jedoch nicht so kurz wie in 10a. Die C-C-Doppelbindung im Fünfring dagegen ist mit 1.377(32) Å gegenüber 10a nicht verändert.

Tabelle XIII Bindungswinkel in 16a [°]

C(1)-Re(1)-C(2)	90.8(9)	C(1)-Re(1)-C(3)	174.7(9)
C(2)-Re(1)-C(3)	91.7(10)	C(1)-Re(1)-C(4)	88.6(10)
C(2)-Re(1)-C(4)	177.8(9)	C(3)-Re(1)-C(4)	88.7(10)
C(1)-Re(1)-C(5)	91.9(9)	C(2)-Re(1)-C(5)	91.0(11)
C(3)-Re(1)-C(5)	92.7(10)	C(4)-Re(1)-C(5)	91.1(11)
C(1)-Re(1)-C(13)	86.9(8)	C(2)-Re(1)-C(13)	90.9(9)
C(3)-Re(1)-C(13)	88.3(9)	C(4)-Re(1)-C(13)	87.0(10)
C(5)-Re(1)-C(13)	177.8(10)	Re(1)-C(1)-O(1)	174.9(19)
Re(1)-C(2)-O(2)	174.2(19)	Re(1)-C(3)-O(3)	177.8(23)
Re(1)-C(4)-O(4)	176.6(20)	Re(1)-C(5)-O(5)	176.6(25)
C(6)-Re(2)-C(7)	91.2(9)	C(6)-Re(2)-C(8)	175.3(11)
C(7)-Re(2)-C(8)	86.1(9)	C(6)-Re(2)-C(9)	92.0(9)
C(7)-Re(2)-C(9)	174.9(9)	C(8)-Re(2)-C(9)	90.9(10)
C(6)-Re(2)-C(10)	86.3(10)	C(7)-Re(2)-C(10)	90.5(10)
C(8)-Re(2)-C(10)	89.9(11)	C(9)-Re(2)-C(10)	93.6(10)
C(6)-Re(2)-C(12)	96.3(9)	C(7)-Re(2)-C(12)	87.6(8)
C(8)-Re(2)-C(12)	87.5(9)	C(9)-Re(2)-C(12)	88.1(8)
C(10)-Re(2)-C(12)	176.9(10)	Re(2)-C(6)-O(6)	174.2(21)
Re(2)-C(7)-O(7)	176.2(20)	Re(2)-C(8)-O(8)	172.4(24)
Re(2)-C(9)-O(9)	175.0(21)	Re(2)-C(10)-O(10)	172.8(23)
C(12)-C(11)-O(11)	127.7(24)	C(12)-C(11)-O(12)	112.8(19)
O(11)-C(11)-O(12)	119.3(23)	Re(2)-C(12)-C(11)	116.0(15)
Re(2)-C(12)-C(13)	138.9(16)	C(11)-C(12)-C(13)	104.0(20)
Re(1)-C(13)-C(12)	138.9(18)	Re(1)-C(13)-C(14)	116.2(16)
C(12)-C(13)-C(14)	104.5(20)	C(13)-C(14)-O(12)	113.2(21)
C(13)-C(14)-O(13)	131.1(22)	O(12)-C(14)-O(13)	115.7(22)
C(11)-O(12)-C(14)	103.1(19)		

Die äquatorialen CO-Liganden sind auch in 16a zum Ring hin ausgelenkt, wie schon bei 10a und anderen Verbindungen beobachtet worden ist.

Abbildung VII Blick auf den Fünf-Ring in 16a



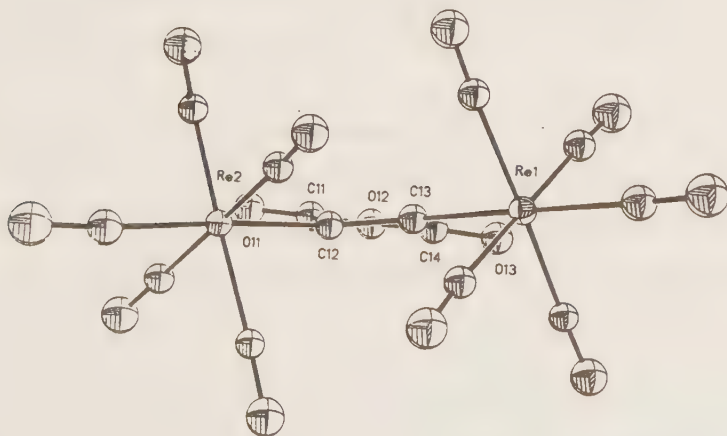
Durch die Erweiterung des Ringes um ein Glied - den Anhydrid-Sauerstoff - wird eine höhere Flexibilität erreicht und die Planarität des Ringes aufgehoben, sodaß die beiden $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Einheiten mit den Bindungen C11-C12 bzw. C13-C14 sehr gut gestaffelt angeordnet sind.

Der Ring selbst liegt in der für Fünfringe typischen "twist"-Form vor.

Die Aufweitung des Ringes bewirkt gegenüber 10a eine Annäherung der beiden Re-Atome und eine Annäherung der Re-Atome an das jeweiligen Keto-Sauerstoff-Atom. Dies äußert sich in einer Verkleinerung der jeweiligen Winkel.

Tabelle XIV Bindungslängen in 16a [pm]

Re(1)-C(1)	201.3(21)	Re(1)-C(2)	196.1(27)
Re(1)-C(3)	202.7(22)	Re(1)-C(4)	202.0(29)
Re(1)-C(5)	200.6(25)	Re(1)-C(13)	221.5(22)
C(1)-O(1)	114.4(28)	C(2)-O(2)	115.7(36)
C(3)-O(3)	107.7(29)	C(4)-O(4)	113.0(42)
C(5)-O(5)	112.1(34)	Re(2)-C(6)	197.2(21)
Re(2)-C(7)	197.4(20)	Re(2)-C(8)	197.2(24)
Re(2)-C(9)	199.5(20)	Re(2)-C(10)	197.8(28)
Re(2)-C(12)	222.5(23)	C(6)-O(6)	116.1(27)
C(7)-O(7)	114.7(29)	C(8)-O(8)	121.7(33)
C(9)-O(9)	118.6(30)	C(10)-O(10)	113.3(35)
C(11)-C(12)	149.4(32)	C(11)-O(11)	120.9(29)
C(11)-O(12)	134.0(32)	C(12)-C(13)	137.7(32)
C(13)-C(14)	145.4(35)	C(14)-O(12)	138.6(29)
C(14)-O(13)	127.2(34)		

Abbildung VIII Blick in die Ringebene in 16a

2.2.2.3 Reaktionen von 16

Für 16 ergeben sich prinzipiell vier Reaktionsmöglichkeiten:

1. Reaktion als Säureanhydrid unter Ringöffnung.
2. Substitution am Metallzentrum.
3. Substitution an der Doppelbindung.
4. Reaktion im Sinne der Hieber-Basen-Reaktion am $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Fragment.

Mit Wasser oder Methanol und konzentrierter Schwefelsäure tritt keine Ringöffnung zur Dicarbonsäure oder deren Dimethylester ein.

Die Umsetzung mit Anilin in Ether oder THF ergibt keine Reaktion. Beim Erhitzen von Anilin und 16a auf ca. 135 °C tritt Zersetzung unter Gasentwicklung ein, es entsteht ein nicht identifiziertes Carbonylsubstitutionsprodukt, das keine Carbonylbanden aufweist, die auf das Anhydrid, ein Diamid oder Imid hindeuten.

Die Umsetzung mit Anilin in Eisessig/Acetanhydrid liefert in Spuren μ -N-Phenylmaleinimidbis(pentacarbonylrhenium) und 3-Chlor-N-phenylmaleinimidpentacarbonylrhenium (vgl. 2.2.3). Das Hauptprodukt ist Acetanilid, das durch seinen Schmelzpunkt charakterisiert wird ¹³¹.

Die Umsetzung von 16a mit Eisessig und Chlorid-haltigem Acetanhydrid lieferte 17a. Eine $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Einheit wurde durch ein Chlorid ersetzt. Die Umsetzung mit Natriumfluorid in Eisessig ergab keine Substitution von $\text{Re}(\text{CO})_5$. Die Reaktion von 16b mit Chlorid liefert als Hauptprodukt ebenfalls 17a; in Spuren entsteht auch 17b. Dies beweist wiederum die hohe Stärke der Rhenium-Kohlenstoff-Bindung gegenüber der Mangan-Kohlenstoff-Bindung ¹³⁰. Mit 10a unterbleibt diese Reaktion einer $\text{Re}(\text{CO})_5$ -

Substitution durch Chlorid als Umkehrung der Bildungsreaktion. Mit Natriummethanolat entsteht bei der "Titration" von **16a** quantitativ und reversibel wie bei **10a** eine Tetracarbonylverbindung, deren Ketobanden im IR-Spektrum durch die Reaktion zu etwas tieferen Wellenzahlen verschoben werden. Es wird also zweimal eine anionische Tetracarbonyl(methoxycarbonyl)rheniumgruppe gebildet, darauf weist auch die tiefe Lage der Tetracarbonylbanden hin.

Weiterhin ist bei 1610 cm^{-1} die Absorption der Methoxycarbonyl-Gruppe zuzuordnen.

Das Dianion reagiert mit geringsten Spuren von Wasser zu **16a** zurück.

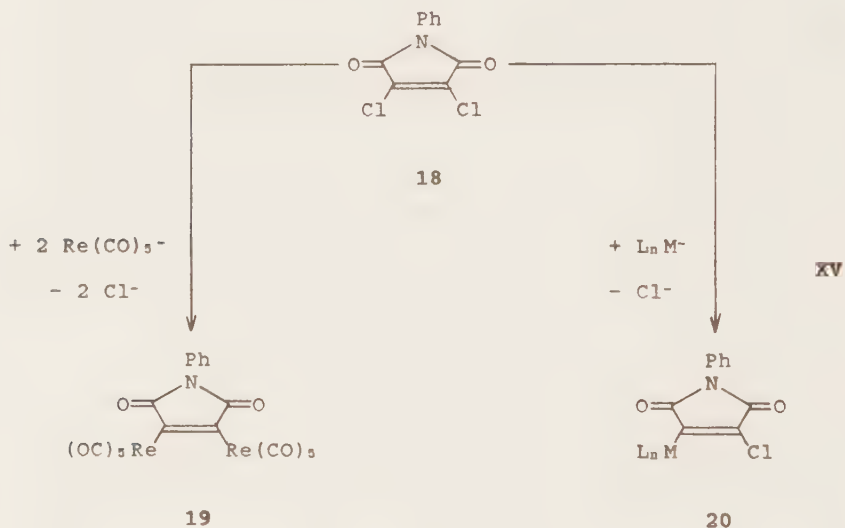
2.2.3 Reaktionen von 2,3-Dichlor-N-phenylmaleinimid mit Carbonylmetallaten

Wie schon bei der Umsetzung von **15** beobachtet, liefert die Umsetzung von **18** nur mit $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ den bimetallischen Komplex **19**. Mit den restlichen drei Standard-Nucleophilen konnten ausschließlich die einkernigen Verbindungen **20** erhalten werden. **19** und **20** weisen ebenfalls die charakteristische Verschiebung der Imid-Banden zu kleineren Wellenzahlen auf, die die Unterscheidung zwischen den einkernigen und zweikernigen Verbindungen ermöglicht. Für **19** beträgt die Verschiebung gegenüber **18** ca. 65 cm^{-1} , für **20** nur ca. 35 cm^{-1} .

Wie die relativ hohen Wellenzahlen der Metall-Carbonylstreckschwingungen zeigen, sind die Metallzentren gleichfalls positiv polarisiert.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten sind wenig aussagekräftig, da die chemische

Verschiebung der Signale des Phenylringes wegen der relativ großen Entfernung vom "Reaktionsgeschehen" an der C-C-Doppelbindung kaum beeinflußt wird.



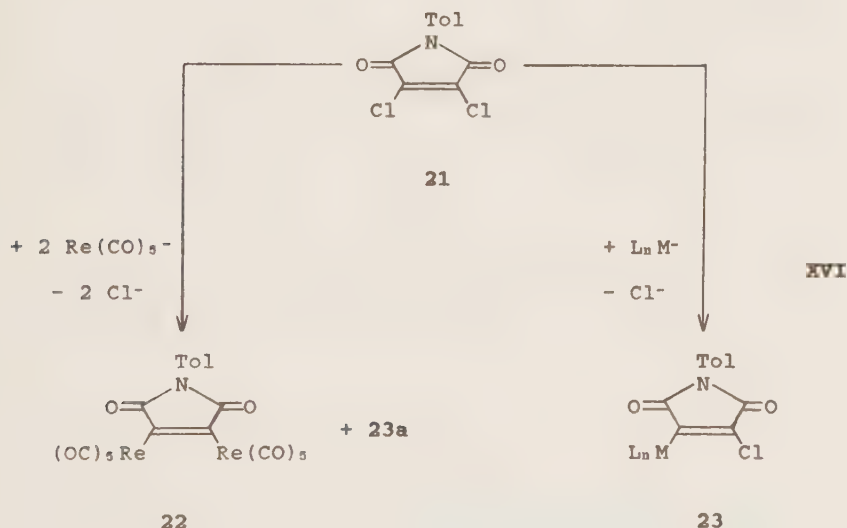
Verb.	LnM
20a	$\text{Re}(\text{CO})_5$
20b	$\text{Mn}(\text{CO})_5$
20c	$\text{cpW}(\text{CO})_3$
20d	$\text{cpMo}(\text{CO})_3$

Die spektroskopischen Daten von 19 und 20 sind der Tabelle XV zu entnehmen.

Mit 19 kann wie bei 16 mit Chlorid-Ionen in Eisessig und Acetanhydrid eine Abspaltung einer $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Einheit zu 20a erreicht werden.

2.2.4 Reaktionen von 2,3-Dichlor-N-o-tolylmaleinimid mit Carbonylmetallaten

Die Ergebnisse der Umsetzung von **18** mit den Carbonylmetallaten lieferten Anhaltspunkte für einen allgemeinen Verlauf der Reaktionen von N-substituierten-2,3-dichlormaleinimiden. Deshalb wurden solche Verbindungen mit anderen Substituenten am Imid-Stickstoff eingesetzt.



Verb.	Ln M
23a	Re(CO)_5
23b	Mn(CO)_5
23c	cpW(CO)_3
23d	cpMo(CO)_3

Die Umsetzung von **21** mit den Standard-Carbonylmetallaten ergab

die gleichen Produkte wie die Umsetzung von 18.

22 mit zwei $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Gruppen an der Doppelbindung war nur noch im Gemisch mit 23a, dem einkernigen Komplex, zu erhalten. Die anderen Nucleophile lieferten nur die Verbindungen 23.

Die spektroskopischen Daten (Tabelle XV) der Verbindungen 22 und 23 weisen keine Besonderheiten gegenüber den bisher besprochenen Verbindungen auf.

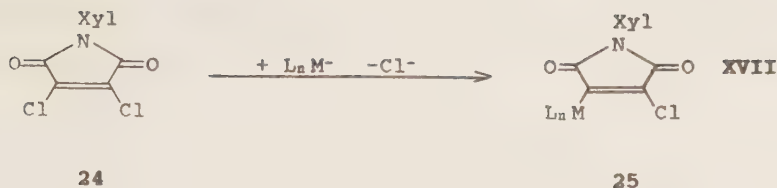
Die chemische Verschiebung der CH_3 -Gruppe des Tolyrestes in den ^1H -NMR-Spektren weist bei den einkernigen Komplexen 23 einen shift zu tiefem Feld auf, der bei der zweikernigen Verbindung 22 noch etwas höher ausfällt. Die Beträge dieses Tieffeld-shiftes um 0.3 bzw 0.8 sind zwar nachweisbar, aber von geringem diagnostischem Wert.

Die relative Instabilität von 22 zeigt sich am niedrigen Zersetzungspunkt von 170 °C gegenüber 183 °C von 23a.

Bei den Toly-Verbindungen ist also nicht mehr der zweikernige Komplex 22, sondern der einkernige Komplex 23a die stabilere Verbindung.

2.2.5 Reaktionen von 2,3-Dichlor-N-(2',6'-dimethylphenyl)maleinimid mit Carbonylmetallaten

Bei der Umsetzung von 2,3-Dichlor-N-(2',6'-dimethylphenyl)maleinimid 24 mit den üblichen Carbonylmetallaten konnte selbst mit $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ bei langen Reaktionszeiten kein zweikerniger Endiyl-Komplex mehr erhalten werden. Wie aus der langwelligen Verschiebung der Imid-Banden in den IR-Spektren um ca. 25 cm^{-1} ersichtlich ist, entstanden ausschließlich die einkernigen Verbindungen 25.



Verb.	L _n M
25a	Re(CO) ₅
25b	Mn(CO) ₅
25c	cpW(CO) ₃
25d	cpMo(CO) ₃

Die spektroskopischen Daten von **25** sind der Tabelle XV zu entnehmen.

2.2.6 Reaktionen von 2,3-Dichlor-N-benzylmaleinimid mit Carbo- nylm Metallaten

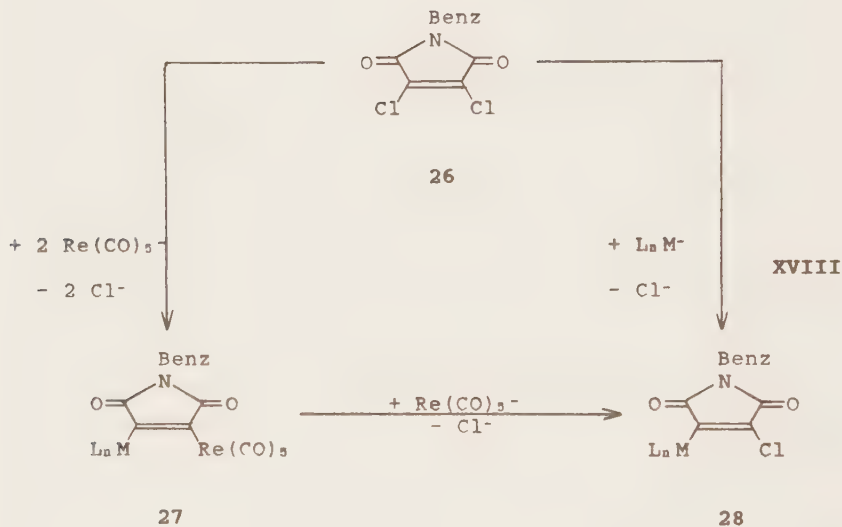
Die Umsetzung von 2,3-Dichlor-N-benzylmaleinimid **26** mit den Metallaten verläuft wiederum wie bei der Reaktion von **15** und **18**. Es wird in diesem Fall mit Re(CO)₅⁻ der zweikernige Komplex **27a** gebildet; mit den anderen drei Anionen entstehen die einkernigen Komplexe **28**.

Der gemischte, zweikernige Komplex **27b** wird durch die Umsetzung von **28b** mit Re(CO)₅⁻ dargestellt.

28a kann in Analogie zu **17a** und **20a** mit chloridhaltigem Acetanhydrid in Eisessig gewonnen werden.

Für die IR-Spektren gelten die obigen Ausführungen, d.h. die langwellige Verschiebung der Imid-Banden von ca. 30 cm⁻¹ und

ca. 60 cm^{-1} zeigt auch in diesem Fall den Grad der Chloridsubstitution an.



Verb.	$\text{L}_n \text{M}$
27a	$\text{Re}(\text{CO})_5$
27b	$\text{Mn}(\text{CO})_5$

Verb.	$\text{L}_n \text{M}$
28a	$\text{Re}(\text{CO})_5$
28b	$\text{Mn}(\text{CO})_5$
28c	$\text{cpW}(\text{CO})_3$
28d	$\text{cpMo}(\text{CO})_3$

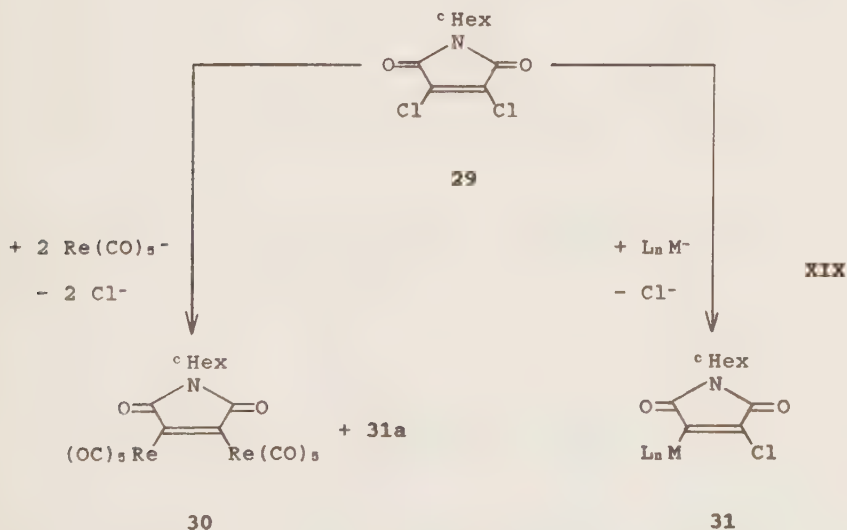
Bei den chemischen Verschiebungen der Signale im ^1H -NMR-Spektrum ist keine Aussage möglich, obgleich auch hier bei den Methylen-Protonen ein geringer Hochfeld-shift festgestellt werden kann.

Die spektroskopischen Daten von **27** und **28** sind in Tabelle XV aufgeführt.

2.2.7 Reaktionen von 2,3-Dichlor-N-^chexylmaleinimid mit Carbonylmetallaten

Die Umsetzung von 2,3-Dichlor-N-^chexylmaleinimid **29** mit $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ im Molverhältnis 1:2 liefert ein Gemisch von **30** und **31a**. Letzteres ist bei Raumtemperatur durch Umsetzung im Molverhältnis 1:1 rein zugänglich. Mit den übrigen Carbonylmetallaten werden die einkernigen Komplexe **31** gebildet.

Die Stabilität des zweikernigen Komplexes **30** ist gegenüber **31a** geringer.



Verb.	L_nM
31a	$\text{Re}(\text{CO})_5$
31b	$\text{Mn}(\text{CO})_5$
31c	$\text{cpW}(\text{CO})_3$

Keine Besonderheiten werden in den IR-Spektren gegenüber den anderen oben beschriebenen Komplexen beobachtet. Die dort schon erwähnten Trends in den Bandenlagen des Imid-Teils der Verbindungen werden auch bei diesen Komplexen bestätigt.

Eine Auswertung der ^1H -NMR-Spektren ist bei den ϵ -Hexyl-Verbindungen nicht sinnvoll. In diesem Fall entstehen durch die große Anzahl von Protonen im Ring mehrere Multipletts, da sehr viele Kopplungen auftreten. Eine genaue Interpretation wäre nur mit hochaufgelösten NMR-Spektren möglich, erscheint aber wegen der geringen zu erwartenden Effekte nicht zwingend notwendig.

Die spektroskopischen Daten sind in Tabelle XV zusammengefaßt.

2.2.8 Reaktionen von 2,3-Dichlormaleinimid

Wegen der sich abzeichnenden sterischen Einflüsse auf die Reaktivität der Imide war die Untersuchung des Grundkörpers von Interesse.

2.2.8.1 Darstellung von 2,3-Dichlormaleinimid

2,3-Dichlormaleinimid **32** entsteht im Prinzip aus dem Säureanhydrid **15** und Ammoniak unter Wasserabspaltung. Zuerst wurde dazu Harnstoff eingesetzt ¹⁵¹.

Da die Synthese der anderen N-substituierten Imide in Eisessig mit dem entsprechenden Amin durchgeführt wurde, haben wir als Ammoniakquelle Ammoniumacetat verwendet.

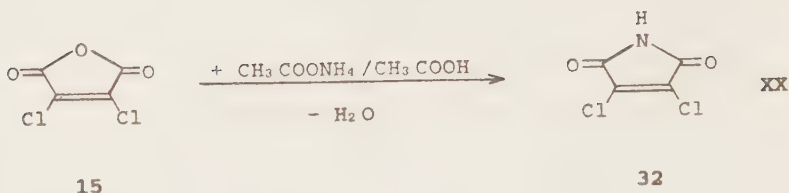
Tabelle XV IR- und ¹H-NMR-Daten von **16** bis **31**

Verb	$\nu(\text{MCO})$	$\nu(>\text{CO})$	$\delta(\text{ar})$	$\delta(\text{Cp})$	$\delta(\text{aliph})$
19	2130m 2066sh 2027s 2009sh 1980s	1736w 1668s	--	--	--
20a	2143m 2072 2037s 2016s 1996s	1756m 1691s	--	--	--
20b	2132m 2071w 2032ss	1771m 1706s	7.4	--	--
20c	2036s 2009sh 1943s 1926s	1768m 1701s	--	--	--
20d	2042s 1958s 1941s	1767m 1702s	--	--	--
22	2129m 2067sh 2046sh 2009s 2000s 1980s	1733w 1689s	7.3	--	2.11
23a	2147m 2082m 2050s 2036sh 2022s 1987s	1766m 1703sh 1687s	7.3	--	2.17
23b	2132m 2079m 2033ss(br) 2000sh	1771m 1706s	7.3	--	2.17
23c	2032s 1949sh 1939s 1919s	1771m 1711s	--	--	--
23d	2036s 1965s 1935s	1769m 1709s	7.3	5.72	2.14

Verb	V(MCO)	V(>CO)	$\delta(\text{ar})$	$\delta(\text{Cp})$	$\delta(\text{aliph})$
25a	2146w 2076w 2025ss(br)	1766m 1707s 1699sh	7.2	--	2.12
25b	2130m 2077w 2033ss	1770m 1708s	7.2	--	2.11
25c	2033s 2008sh 1951s 1935s	1775sh 1769m 1707s	7.2	5.80	2.08
25d	2033s 1964s 1653sh 1949s	1772m 1708s	7.2	5.72	2.09
16a	2145w 2136m 2093m 2073sh 2050s 2020 - 1989s	1782m 1702s 1676sh	--	--	--
16b	2146w 2126m 2065sh 2054s 2032s 2004 - 1985 ss	1781w 1705s			
17a	2148m 2071sh 2057s 2019s 2000s 1990s	1824m 1740s			
17b	2141m 2136m 2078s 2066ss 2026ss 2015s 2009ss	1826m 1751s			
17c	2032s 1932ss 1911sh	1829m 1757sh 1749s			
17d	2042s 2010sh 1973sh 1948ss	1828m 1754s			

Verb	$\nu(\text{MCO})$	$\nu(>\text{CO})$	$\delta(\text{ar})$	$\delta(\text{Cp})$	$\delta(\text{aliph})$
27a	2139w 2127m 2064m 2027sh 2007s 1993s 1981s	1734w 1663s	7.3	--	4.67
27b	2134m 2117s 2063sh 2025 - 1986 ss(br)	1735w 1666s	7.3	--	4.67
28a	2143w 2073m 2018ss(br)	1753w 1689s	7.3	--	4.66
28b	2128m 2070w 2048s 2014s	1765w 1699s	7.3	--	4.71
28c	2031s 1944s 1936s	1768w 1695s	7.3	5.74	4.67
28d	2036s 1946ss 1905sh	1767m 1694s	7.3	5.67	4.67
30	3138w 2127m 2064w 2049 - 1976 ss(br)	1724w 1654s			
31a	2144m 2071m 2027s 2005s	1764m 1693s			
31b	2130m 2073w 2032ss(br)	1764m 1699s 1693s			
31c	2034s 1940ss	1762w 1696s			

IR-Spektren in KBr; NMR-Spektren in CD_2Cl_2 als interner Standard (5.33)



Ammoniumacetat stellt formal ein Lewis-Säure-Base-Addukt aus Essigsäure und Ammoniak dar, das beim Erhitzen in die beiden Komponenten zerfällt. Dadurch wird das für die Synthese benötigte Ammoniak in situ gebildet.

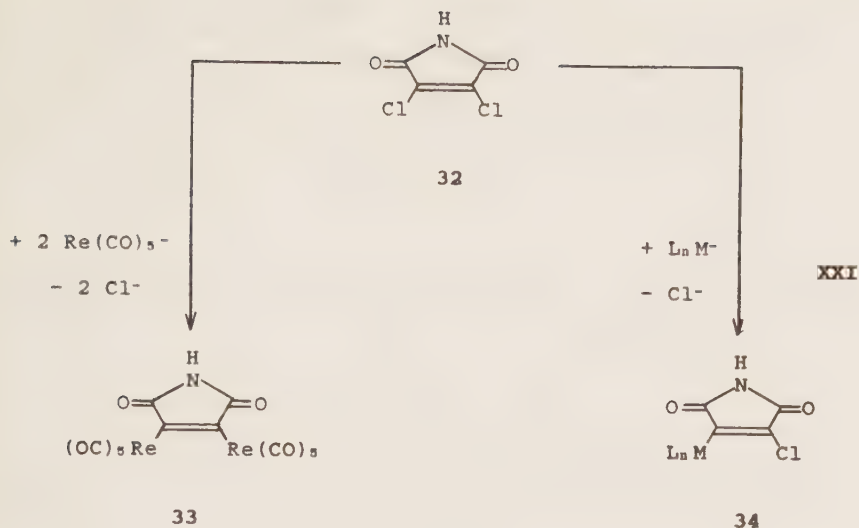
2.2.8.2 Reaktion mit Carbonylmetallaten

Die Umsetzung von **32** mit $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ liefert den zweikernigen Komplex **33**. Das IR-Spektrum dieser Verbindung zeigt Schultern, deren Lage auf einen geringen Anteil des einkernigen Komplexes **34a** schließen läßt.

Die übrigen Nucleophile bilden die monometallierten Komplexe **34**, deren IR-Spektren die gleichen Tendenzen aufzeigen wie die bisher beschriebenen Verbindungen.

Im ^1H -NMR-Spektrum ist das N-H-Signal hochfeldverschoben und durch die Kopplung zum ^{14}N -Kern stark verbreitert. Aus den Verschiebungen sind keine Rückschlüsse auf den Grad der Chlorsubstitution möglich.

Die spektroskopischen Daten sind Tabelle XVI zu entnehmen.



Verb.	$\text{L}_n \text{M}$
34a	$\text{Re}(\text{CO})_5$
34b	$\text{Mn}(\text{CO})_5$
34c	$\text{cpW}(\text{CO})_3$
34d	$\text{cpMo}(\text{CO})_3$

2.2.8.3 Reaktion von 33 mit Ethen-bis(triphenylphosphan)platin

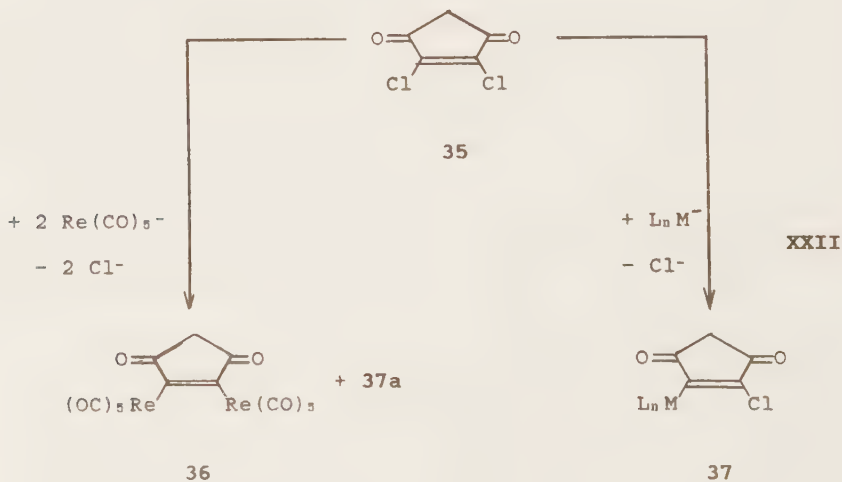
In Maleinimiden liegen für eine oxidative Addition zwei Angriffspunkte vor: Die C-C-Doppelbindung und die N-H-Gruppe. Roundhill¹¹⁰ zeigte, daß das Bis(triphenylphosphin)platin mit Maleinimid an der Doppelbindung, mit Succinimid an der N-H-Gruppe reagiert.

Wegen der starken räumlichen Abschirmung der Doppelbindung, die sich aus der Struktur von 16a in analoger Weise ergibt, sollte die Reaktion von 33 an der N-H-Bindung erfolgen, wie

dies bei ungesättigten Leuch'schen Anhydriden, die gleichfalls beide Strukturelemente aufweisen, beobachtet worden ist¹⁵². Es läßt sich jedoch keine Reaktion zwischen 33 und Ethen-bis-(triphenylphosphan)platin feststellen.

2.2.9 Reaktionen von 2,3-Dichlorcyclopenten-1,4-dion mit Carbonylmetallaten

Die Umsetzung von 2,3-Dichlorcyclopenten-1,4-dion 35 mit $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ ergibt eine 1:1-Mischung aus zweikernigem 36 und einkernigem 37a; mit $\text{Mn}(\text{CO})_5^-$ entsteht allein der einkernige Komplex 37b.



Verb.	LnM
37a	$\text{Re}(\text{CO})_5$
37b	$\text{Mn}(\text{CO})_5$

Tabelle XVI IR- und ^1H -NMR-Daten für Verbindungen 33 bis 37

Verb.	$\nu(\text{MCO})$	$\nu(>\text{CO})$	$\delta(\text{NH}/\text{CH}_2)$	$\delta(\text{Cp})$
33	2137sh 2128m 2047sh 2037s 2016s 2005s 1971s	1732w 1666s	7.46br	
34b	2134w 2039s 1997s 1986sh	1773m 1705s	7.6br	
34c	2028s 1948s 1937s 1909sh	1773m 1729s 1709sh	7.55br	5.76
34d	2040s 2035sh 1949s 1921s	1770m 1712s 1696sh	7.75br	5.68
36	2143sh 2131w 2073sh 2046sh 2024ss 1996s 1980s	1691w 1653s	2.78	
37a	2143w 2031s(br) 1975s 1960sh	1735w 1691m	3.04	
37b	2130m 2075sh 2041s 2024s 2007s	1737m 1690s	3.08	

IR-Spektren in KBr; NMR-Spektren in CD_2Cl_2 als interner Standard (5.33)

Die IR-Daten dieser drei Verbindungen bestätigen ebenfalls den Trend der übrigen Verbindungen dieses Typs.

Die Cyclopentendion-Verbindungen **36** und **37** lassen sich auch durch ihre $^1\text{H-NMR}$ -Spektren unterscheiden.

Die Tieffeldwanderung der chemischen Verschiebung der Methylenprotonen beträgt für **36** 0.5 ppm und für **37** 0.2 ppm gegenüber **35**.

Diese Protonen sind auf Grund ihrer Lage am Ring durch den Austausch des Chlors gegen ein Metall also direkt betroffen und reagieren damit auf die Veränderung der Umgebung stärker als die Protonen im N-Substituenten des Imids.

Die Differenz bei der chemischen Verschiebung ist mit der Verschiebung der Bandenlage der Ketogruppen im IR-Spektrum um 70 cm^{-1} für **36** und ca. 30 cm^{-1} für **37** in Übereinstimmung; d.h. der Effekt ist bei **36** größer als bei **37** (Tabelle XVI).

2.3 Diskussion der IR-Spektren

2.3.1 Verhalten der Ring-Carbonyl-Schwingungen

Die Aufspaltung zwischen symmetrischer und antisymmetrischer Streckenschwingung in Dicarbonylverbindungen wurde an cyclischen und acyclischen gesättigten Anhydriden, Peroxyden und Imiden von Carbonsäuren untersucht ^{153, 154, 155}.

Die Autoren sehen die Ursache der Aufspaltung weniger in der mechanischen Wechselwirkung der beiden C=O -Oszillatoren als vielmehr in der elektronischen Wechselwirkung, die durch Atome mit freiem Elektronenpaar vermittelt werden. Diese erleichtern

wesentlich die Bildung und Übertragung der Ladungstrennung, welche durch die Elongation der Bindung während der Schwingung auftritt.

Bei diesem Vorgang spiegeln die mesomeren Grenzformeln $O=C-X^+=C-O^-$ und $-O-C=X^+-C=O$ den Übergangszustand bei maximal angeregter Schwingung wieder.

In Tabelle XVII sind die Wellenzahlen für die Carbonylstreckschwingungen der Verbindungen 9 - 37 sowie die Aufspaltung und die Verschiebungen der symmetrischen und der antisymmetrischen Streckschwingung gegenüber der Dichloro-Verbindung zusammengestellt.

Der entscheidende Einfluß der elektronischen Wechselwirkung über die Brücke X zwischen den Carbonylgruppen der Ringsysteme kann auch bei den in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen bestätigt werden.

Bei den Cyclobutendion- und Cyclopentendion-Derivaten ist die Aufspaltung zwischen der symmetrischen und antisymmetrischen Streckschwingung relativ klein. Dieser Wert ist auf die mechanische Kopplung und eine kleine elektronische Wechselwirkung über die in beiden Molekülsystemen vorhandene C-C-Doppelbindung zurückzuführen.

Der geringfügig erhöhte Wert der Aufspaltung bei den Cyclopenten-Komplexen wird im Vergleich zu dem der Quadratsäure auf die mechanische Kopplung durch die Methylen-Gruppe bedingt sein. Eine elektronische Wechselwirkung über die Methylen-Gruppe kommt mangels freier Elektronenpaare nicht in Frage. Eine große Aufspaltung wird dagegen bei den Aryl-Maleinimiden beobachtet, denn in diesen Systemen kann auch der Substituent in die Mesomerie eingreifen, wodurch der "Wirkungsgrad" der elektronischen Wechselwirkung vergrößert wird.

Tabelle XXVII Ketoabsorptionen (in KBr) [cm^{-1}]

Verb.	ν_s (CO)	ν_{as} (CO)	Δ	δ_1	δ_2
9	1808	1776	32		
11b	1772	1743	29	36	33
11a	1782	1747	35	26	29
11c	1772	1735	37	36	41
11d	1788	1746	42	20	30
11e	1780	1753	27	28	23
10a	1730	1699	31	78	77
10c	1728	1686	42	80	90
10b	1738	1699	39	70	77
10d	1730	1689	41	78	87
12c	1731	1691	40	77	85
12a	1734	1700	34	74	76
12b	1735	1694	41	73	82
35	1764	1725	39		
37a	1735	1691	44	29	34
37b	1737	1690	47	27	35
36	1691	1653	38	73	72
15	1874	1788	86		
17a	1824	1740	84	50	48
17c	1829	1749	80	45	39
17b	1826	1751	75	48	37
17d	1828	1754	74	46	34
16a	1782	1702	80	92	86
16b	1781	1705	76	93	83
18	1796	1734	62		
20a	1756	1691	65	40	43
20c	1768	1701	67	28	33
20b	1771	1706	65	25	28
20d	1767	1702	65	29	32
19	1736	1668	68	60	66

Verb.	ν_s (CO)	ν_{as} (CO)	Δ	δ_1	δ_2
21	1794	1729	65		
23a	1766	1703	63	28	26
23c	1771	1711	60	23	18
23b	1771	1706	65	23	23
23d	1769	1709	60	25	20
22	1733	1689	44	61	40
24	1795	1730	65		
25a	1766	1703	63	29	27
25c	1769	1707	62	26	23
25b	1770	1708	62	25	22
25d	1772	1708	64	23	22
32	1796	1738	58		
34a	1770	1712	58	26	26
34c	1773	1709	64	23	29
34b	1773	1705	68	23	33
34d	1770	1712	58	26	26
33	1732	1666	66	64	72
26	1785	1732	53		
28a	1753	1689	64	32	43
28c	1768	1695	73	17	37
28b	1765	1699	66	20	33
28d	1767	1694	73	18	38
27a	1734	1663	71	51	69
27b	1735	1666	69	50	66
29	1788	1730	58		
31a	1764	1693	71	24	37
31c	1762	1696	66	26	34
31b	1764	1696	68	24	34
30	1724	1654	70	64	768

$$\Delta = \nu_s(\text{CO}) - \nu_{as}(\text{CO})$$

$$\delta_1 = \nu_s(\text{CO})_{\text{Dichlorendien}} - \nu_s(\text{CO})_{\text{Komplex}}$$

$$\delta_2 = \nu_{as}(\text{CO})_{\text{Dichlorendien}} - \nu_{as}(\text{CO})_{\text{Komplex}}$$

Diese Mitwirkung der aromatischen Substituenten wird allerdings begrenzt durch die Auslenkung der Aromaten aus der Imid-Ringebene, die durch die sterischen Wechselwirkungen mit den Substituenten an der Doppelbindung verursacht wird.

Mittlere Werte nimmt die Aufspaltung der beiden Schwingungen im Grundkörper und in den alkylsubstituierten Maleinimiden ein. In diesen Fällen ist keine Einflußnahme des Alkylrestes oder des Protons möglich und somit kann die Differenz der beiden Schwingungsmoden als Maß für die reine elektronische Wechselwirkung eines freien Elektronenpaares dienen.

Am größten ist die Aufspaltung dann bei den Maleinsäureanhydriden, da hier zwei freie Elektronenpaare für die Kopplung über die Brücke zur Verfügung stehen.

Die Substitution an der Doppelbindung nimmt keinen oder nur einen geringen Einfluß auf die Aufspaltung. Ein einheitlicher Trend ist nicht feststellbar. Im allgemeinen treten nur geringe Abweichungen beim Wechsel von den Dichloro- zu den ein-kernigen und zweikernigen Verbindungen auf.

2.3.2 Verhalten der Metallcarbonylschwingungen

Die räumliche Enge am Fünfring wird in den IR-Spektren durch die $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen der $\text{Re}(\text{CO})_5$ - und $\text{Mn}(\text{CO})_5$ -Fragmente verdeutlicht.

Bei allen Disubstitutionsprodukten werden 2 $A_1(2)$ -Banden beobachtet und es tritt die in $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ mit einer idealen C_{4v} -Symmetrie IR-verbotene B_1 -Bande mit schwacher Intensität oder als Schulter auf.

Ebenso ist anhand der $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen von **19a** und **20** eine Symmetrierniedrigung festzustellen, denn in **20** treten zwei Pentacarbonyl-Spektren auf.

2.4 Diskussion der sterischen Einflüsse an den Ringsystemen

2.4.1 Einfluß der Ringgröße auf die Reaktivität

Die Beobachtung, daß sich Chlor in 2,3-Dichlor-1,4-naphthochinon nicht durch $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ substituieren läßt, sondern teilweise Oxidation zu $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ eintritt, zeigt neben den Beobachtungen bei den bisher beschriebenen Reaktionen einen großen Einfluß der räumlichen Verhältnisse an der Doppelbindung.

Im Naphthochinon sind die beiden Carbonylgruppen in noch näherer Nachbarschaft zu den Chloratomen, da der Ring um ein weiteres Glied gegenüber dem Maleinsäureanhydrid, den Maleinimiden und dem Cyclopentendion angewachsen ist. Aus der Betrachtung der Strukturen von **10a** und **16a** geht hervor, daß die Ring-erweiterung eine Verkleinerung der Winkel zwischen den Atomen außen am Ring bewirkt.

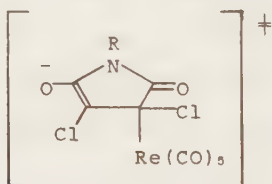
Der Hauptgrund für die Oxidation von $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ liegt in der oxidierenden Wirkung der Chinone, denn sie werden zu einer aromatischen Verbindung, dem Hydrochinon, reduziert, welches durch die jetzt mögliche Mesomerie stabilisiert ist.

Die Aufweitung des Ringes und damit die Annäherung der Atome beim Übergang vom Vierring zum Fünfring bewirkt, daß sich die Fünfringe nur durch das starke Nukleophil $\text{Re}(\text{CO})_5^-$ zweifach metallieren lassen, wobei die sehr stabile Rhenium-Kohlenstoff- σ -Bindung entsteht.

2.4.2 Einfluß der Substituenten am Heteroatom X

Große sperrige Reste am Stickstoff-Atom des Fünfringes führen zu sterischen Wechselwirkungen im Übergangszustand.

Es liegt hier ein sp^3 -hybridisiertes Reaktionszentrum am Ring vor ¹⁵⁶, da im ersten Reaktionsschritt das Nucleophil neben dem Chlor gebunden wird. Die negative Ladung des Carbonylmetallats wird dazu durch Keto-Enol-Tautomerie auf das dem Reaktionszentrum abgewandte Sauerstoff-Atom übertragen. Unter Wiederherstellung der ursprünglichen elektronischen Verhältnisse wird in einem zweiten Reaktionsschritt Chlorid eliminiert und das metallierte Produkt gebildet.



Die Methyl-Gruppen im Toly1- und Xylyl-Rest werden sich wegen der Carbonylgruppen des Ringes oberhalb bzw. / und unterhalb der Fünfringebeine anordnen. Die Ausbildung des Übergangszustandes bei der Ersts substitution (Erst-Addition-Eliminierung) ist durch ein Ausweichen nach der der Reaktion abgewandten Seite hin - unter Drehung des Phenylringes - möglich.

Beim zweiten Durchlauf der Reaktionssequenz ist dies wegen des Raumbedarfs des Metalls und der Liganden nicht mehr (Xylyl) oder nur sehr schwierig möglich (Toly1, ^cHexyl).

Durch die starke sterische Wechselwirkung der Methylgruppe in 22 mit den beiden $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Gruppen ist dessen geringe Stabilität erklärbar, da relativ leicht ein $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Fragment abgespalten werden kann.

Im Falle $X = \text{Methylen}$ ist durch die beiden Wasserstoff-Atome, die am C-Tetraeder gebunden sind, gleichfalls eine Wechselwirkung im Übergangszustand zu erwarten.

Kaum einen Einfluß auf den Übergangszustand nehmen dagegen der Benzyl-Rest und der Imidwasserstoff, da die räumliche Entfernung größer wird.

Der sterische Einfluß des $^o\text{Hexyl}$ -Restes am Stickstoff-Atom dürfte den des TolyI-Restes noch übersteigen, wie die Unterschiede in den Schmelzpunktsdifferenzen von 30, 31a und 22, 23a andeuten. Hier ist ein voluminöses sp^3 -Zentrum, das zwei weitere Methylengruppen enthält, am Stickstoff gebunden. Somit wirken vermutlich die beiden Methylen-Gruppen wieder auf die Ringebene ein.

3. Synthese und Reaktivität Lewis-saurer Übergangsmetallkomplexe

In Fortführung der Arbeiten über Übergangsmetallkomplexe mit schwach koordinierenden Anionen, die im folgenden als "Lewis-Säuren" oder "Kationen" bezeichnet werden sollen, wurden in dieser Arbeit neue Beispiele dargestellt und charakterisiert.

3.1 Literaturübersicht

Als schwach koordinierende Anionen wurden in dieser Arbeit Tetrafluoroborat, Trifluormethansulfonat, Fluorsulfonat und Perfluoralkancarboxylat verwendet. Koordinationsverbindungen dieser Anionen sind in Übersichtsartikeln umfassend dargestellt worden ¹⁵⁷⁻¹⁶⁰.

3.1.1 Synthese und Reaktivität von Lewis-sauren Komplexen

Wegen des äußerst schwach gebundenen Liganden X (Anion) sind diese Verbindungen Vorläufer von koordinativ und elektronisch ungesättigten Lewis-sauren Verbindungen, die sehr leicht und unter milden Bedingungen mit σ - und π -Donoren neue Bindungen eingehen.

Eingehend untersucht auf ihre Eignung als Lewis-saure Übergangsmetallzentren wurden u.a. $\text{Re}(\text{CO})_5^+$, $\text{Mn}(\text{CO})_5^+$, $\text{cpW}(\text{CO})_3^+$, $\text{cpMo}(\text{CO})_3^+$ ¹⁶¹, oder $\text{CpRe}(\text{NO})\text{L}^+$ mit $\text{L} = \text{CO}$, PR_3 ^{162, 163}.

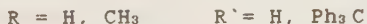
Die Lewis-Säuren reagieren mit neutralen N-, P-, O- und S-Donoren zu kationischen Verbindungen; mit anionischen Donatoren werden neutrale Komplexe erhalten ¹⁵⁷. Auch die elektrophile Addition an Mehrfachbindungen wurde häufig beobachtet ¹⁶⁴⁻¹⁶⁸. Die große Reaktivität erklärt auch die extreme Feuchtigkeitsempfindlichkeit dieser Verbindungsklasse. Es bilden sich sehr leicht Aquakomplexe ¹⁶⁹⁻¹⁷². Dabei sind auch Folgereaktionen möglich; das $\text{cpMo}(\text{CO})_3$ -Kation ergibt mit Wasser ein Trismetallaoxoniumsalz ¹⁷³.

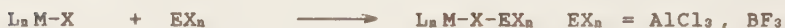
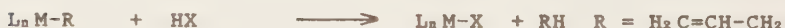
Für die Darstellung der Komplexe mit schwach koordinierten Anionen wurden inzwischen viele Reaktionswege entwickelt. Ihre Verwendung ist sowohl von den einzuführenden Anionen als auch vom Metallzentrum L_nM abhängig:

1. Halogenidabstraktion mit Metallsalzen ¹⁷⁴⁻¹⁸⁶, Säuren ¹⁸⁷, ¹⁸⁸ oder Meerweinsalzen ¹⁸⁹:



2. Hydrid- und Methyl-Abstraktion mit Säuren oder Tritylium-Salzen der Anionen ¹⁹⁰⁻¹⁹⁵:



3. Oxidative Addition an 16-e-Systeme ¹⁹⁶⁻¹⁹⁹:4. Addition von Lewis-Säuren an das Halogenid einer Übergangsmetallverbindung ²⁰⁰⁻²⁰⁶:5. Protonierung von η^3 -Allylkomplexen ²⁰⁷:6. Oxidationsreaktionen, z.B. ²⁰⁸:

In dieser Arbeit wurden nur die Methoden 1 und 2 verwendet.

3.1.2 IR-Spektren der koordinierten Anionen

Der Nachweis der Koordination eines Anions ist am einfachsten durch dessen Banden im IR-Spektrum möglich. Da die Koordination an ein Metallzentrum eine Erniedrigung der lokalen Symmetrie des Anions bewirkt, werden die Molekülschwingungen aufgespalten bzw. IR-aktiv. Die Koordination führt somit zu einer Zunahme der Anzahl der IR-Banden.

Das unkoordinierte BF_4^{--} -Ion liegt in der Punktgruppe T_d vor, d.h. es ist nur die dreifach entartete F_2 -Schwingung IR-aktiv. Durch die Koordination an das Metall tritt eine Erniedrigung der Symmetrie auf C_{3v} oder C_s ein und es können drei bzw. vier Banden im IR-Spektrum beobachtet werden.

Gruppe	
T_d	$A_1 (R)$
C_{3v}	$A_1 (IR)$ F_2 $\swarrow$ $\searrow$ $A_1 (IR)$ $E (IR)$
C_s	$A_1 (IR)$ $A' (IR)$ $\swarrow$ $\searrow$ $A' (IR)$ $A'' (IR)$

Das FSO_3^{--} und das $\text{CF}_3\text{SO}_3^{--}$ -Ion liegt unkoordiniert in der Punktgruppe C_{3v} vor und geht durch die einfache Koordination an ein Metallzentrum in C_s über, wobei man eine Aufspaltung der E-Bande der S-O-Streckschwingungen in eine A'' - und eine A'^1 -Bande beobachtet. Die C-F-Streckschwingungen des Triflats werden durch die Koordination nicht unmittelbar betroffen; dessen lokale Symmetrie bleibt erhalten ^{199, 209-211}.

Gruppe	
C_{3v}	$E (IR)$
C_s	$\swarrow$ $\searrow$ $A'' (IR)$ $A'^1 (IR)$ $A_1 (IR)$ $\downarrow$ $A'^2 (IR)$

Die Koordination der Acetat-Ionen kann durch die Verschiebung der antisymmetrischen C-O-Streckschwingung zu tieferen Wellenzahlen gegenüber der freien Säure belegt werden. Beim Eintritt der Koordination der Acetationen wird zusätzlich die Differenz der Wellenzahlen zwischen symmetrischer und antisymmetrischer Streckschwingung größer, was als Unterscheidungsmerkmal zum freien Anion dienen kann ²¹².

3.2 Umsetzungen von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{FBF}_2$ mit biogenen N-Donoren

Die Umsetzung von "Lewis-Säuren" mit Stickstoffheterocyclen führte zu ionischen Verbindungen des Typs $[\text{L}_n\text{M-L}]\text{X}$ oder $[\text{L}_n\text{M-L-ML}_n]\text{X}_2$ ^{213, 214, 215}. Dies legte nahe, weitere Stickstoffheterocyclen mit "Lewis-Säuren" umzusetzen. Die Wahl fiel dabei auf die Purinalkaloide der Methyl-Xanthin-Reihe.

3.2.1 Literaturübersicht

Diese Verbindungen waren von besonderem Interesse, da *Pneumatikakis* ²¹⁶ und *Taube et.al.* ^{217, 218} festgestellt hatten, daß Methyl-Xanthine an Palladium(II), Platin(II) und Ruthenium-(III) über N⁹ oder C⁸ gebunden werden können.

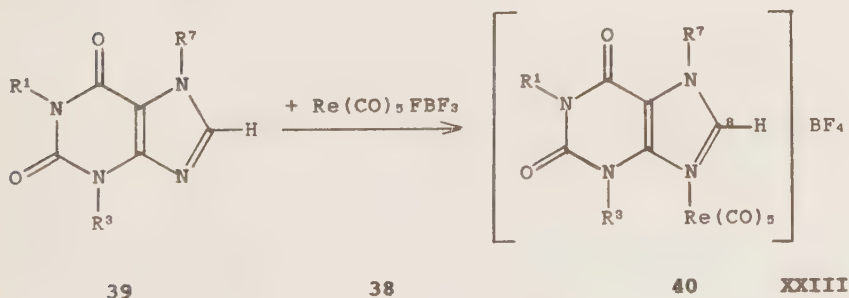
Cramer et.al. konnten nur den N⁹-koordinierten Komplex $[\text{PdCl}_3\text{-Coffein}]^+$ darstellen ²¹⁹. Die ¹H-NMR-Spektren der Methylsubstituierten Xanthine wurden eingehend untersucht ^{220, 221}. Daher ist es leicht möglich, die Signale der Methylgruppen zuzuordnen.

Von anderen Purin-Verbindungen, dem Adenin und Guanin, sowie

deren Nucleosiden wurden viele Metallverbindungen ^{222, 223, 224} hergestellt, da diese Verbindungen als Bauteile der DNA von großem biologischem Interesse sind. In diesen Fällen wurde neben Platin(II)-Verbindungen häufig das "Ph₃PAu-Kation" eingesetzt, welches ähnlich dem "Re(CO)₅-Kation", gemäß der Isolobal-Analogie ²²⁵, als Carbenium-Ion aufgefaßt werden kann. Die Reaktion der Lewis-Säuren ist somit einer Alkylierung vergleichbar.

3.2.2 Reaktion der Xanthin-Derivate

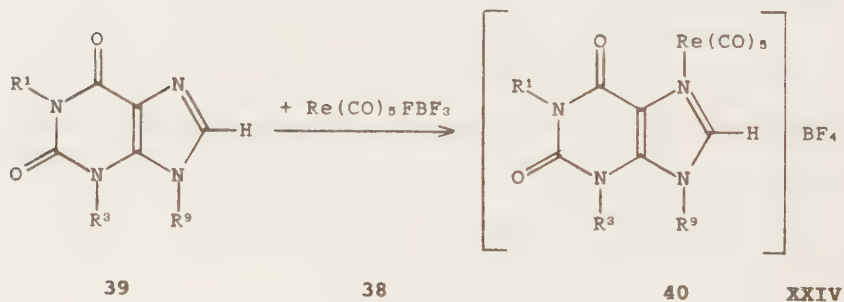
Pentacarbonyltetrafluoroboratorhenium **38** wird aus Pentacarbonylmethylrhenum durch Umsetzung mit Tetrafluoroborsäure-Etherat hergestellt ¹²⁴ und nach kurzem Trocknen mit dem gewünschten Liganden zur Reaktion gebracht.



Verb.	R ¹	R ³	R ⁷	Ligand
39a, 40a	Me	Me	Me	Coffein
39b, 40b	Me	Me	H	Theophyllin
39c, 40c	H	Me	Me	Theobromin

Die Umsetzung der Xanthin-Derivate **39** mit dem Kation **38** liefert mit den drei Naturstoffen Coffein (1,3,7-Trimethyl-), Theophyllin (1,3-Dimethyl-) und Theobromin (1,7-Dimethylxanthin) jeweils die an N^9 -metallierten kationischen Verbindungen $Re(CO)_5L^+ BF_4^-$.

Mit Isocoffein, (1,3,9-Trimethylxanthin) und 3,9-Dimethylxanthin könnte aus **40d** und **e** durch Abspaltung eines CO-Moleküls ein $C^6-O;N^7$ -Chelat-Komplex entstehen.



Verb.	R^1	R^3	R^9	Ligand
39d , 40d	Me	Me	Me	Isocoffein
39e , 40e	H	Me	Me	--

Dieser Reaktionsweg wird jedoch auch beim Erhitzen von **40d** nicht beschritten.

3.2.3 Spektroskopische Eigenschaften

3.2.3.1 IR-Spektren

Die Banden der Xanthin-Carbonyl-Streckschwingungen sind in den Verbindungen **40** zu höheren Wellenzahlen verschoben, was durch die positive Ladung, die aber teilweise über den Ring verteilt werden kann, bedingt ist. Beim Coffeinkomplex **40a** beträgt diese Verschiebung 15 cm^{-1} .

Wie schon bei den Maleinimiden beobachtet, ändert sich die Aufspaltung zwischen $\nu_s(\text{CO})$ und $\nu_{as}(\text{CO})$ durch die Koordination an ein Metallzentrum nicht wesentlich.

Tabelle XVIII Carbonylschwingungen der Xanthin-Komplexe

Verb.	$\nu(\text{MCO})$	$\nu(>\text{C}=\text{O})$
40a	2175s 2107sh 2030ss(br)	1710s 1665s
40b	2165m 2103w 2050s 1994ss	1706s 1665s
40c	2153m 2092w 2061sh	1723sh 1719s 1680s
	2044sh 2029s 1974s	1664s 1618m
40d	2164m 2102sh 26047s(br) 2015sh	1708m 1662s 1614sh
40e	2161m 2147m 2094w 2082w	1708w 1644sh
	2044s 2023s 2004s 1993s	1630s 1595m

in Nujol

Auf den aromatischen Charakter der Xanthine deutet auch die Lage der C-H-Streckschwingung bei 3105 cm^{-1} im freien Coffein und 3130 cm^{-1} im Coffein-Komplex hin. Die positive Ladung im

Ring bewirkt für die $\nu(\text{C-H})$ eine Verschiebung zu kleineren Wellenlängen.

Tabelle XIX IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Xanthin-Komplexe

Verb.	$\delta(1)$	$\delta(3)$	$\delta(7/9)$	$\delta(8)$	$\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{NH})$
40a	3.39	3.8	4.14	8.7	3130m	---
40b	3.41	3.62	--	8.29	3140m	3215m 3185m
40c	--	3.62	4.2d	8.46q	3155m	3250m 3105m
40d	3.39	3.79	4.12	8.56	3135w	---
40e	--	3.80	4.14	8.58	3135w	3180sh 3098sh

IR-Spektren in Nujol; NMR-Spektren in CD_2Cl_2 int. Standard
Die Zahlen in Klammern bei den δ -Angaben beziehen sich auf den Ort der Methylgruppen oder des Protons am Xanthin-gerüst. Die Integrale der Signale verhalten sich 3:3(:3):1 je nach Anzahl der Methylgruppen.

Im Bereich zwischen 1100 und 1000 cm^{-1} tritt die für das BF_4^- -Ion typische breite Bande auf.

Die $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Streckschwingungen weisen durch ihre Bandenlage **40** als kationischen Komplex aus. Durch den Liganden wird die ideale C_{4v} -Symmetrie am Rhenium gestört und im Bereich von 2100 cm^{-1} treten jeweils die B_1 -Banden mit schwacher Intensität oder als Schultern auf.

3.2.3.2 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Die NMR-Spektren der Verbindungen **40** weisen gegenüber den unkoordinierten Liganden **39** eine Verschiebung der Protonensigna-

le zu tiefem Feld auf. Dieser shift ist umso größer, je näher die Methylgruppen am $\text{Re}(\text{CO})_5$ -Substituenten liegen. Die Koordinationsverschiebung für die Methyl-Gruppe am Imidazolring, die dem Metall gegenübersteht, beträgt 0.2 ppm. Noch stärker ist erwartungsgemäß der Einfluß auf das Proton an C^8 (Koordinationsverschiebung ca. 1 ppm).

Im Fall der Theobromin-Verbindung **40c** kann man eine Kopplung der Methylprotonen(N^7) und des Protons(C^8) über 4 Bindungen hinweg beobachten. Dies ist erstaunlich, da N^7 als Brückenatom fungiert. Die Kopplung beträgt $^4J(\text{HH}) = 0.73 \text{ Hz}$.

3.3 Phosphan-Carbonyl-Rhenium-Komplexe mit Tetrafluoroborat und Trifluormethansulfonat

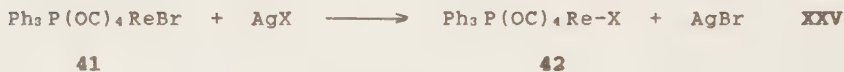
Die Chemie von $\text{Re}(\text{CO})_5\text{X}$ mit schwach koordinierten Anionen X wurden eingehend untersucht ^{226, 227}. Durch die Einführung von Phosphan-Liganden erhält man durch die ^{31}P -NMR-Spektroskopie eine zusätzliche Sonde zur Untersuchung der Eigenschaften dieser Lewis-Säuren.

Die Koordination und Bindungsstärke wurde bisher hauptsächlich aus den IR-Spektren und für Iridiumhydrid-Komplexe aus den Protonenresonanz-Spektren abgeleitet ²²⁸. Bei Mo- und W-Komplexen konnten auch ^{31}P - und ^{19}F -NMR-Spektren zur Klassifizierung verschiedener Liganden herangezogen werden ^{229, 230, 231}.

3.3.1 Tetracarbonyl(triphenylphosphan)rhenium-Komplexe **42**

Die Darstellung der Verbindungen **42** erfolgte durch Umsetzung

der Bromo-Verbindung **41** mit den jeweiligen Silbersalzen. Die Austauschreaktion verläuft für **42a** und **b** sehr rasch.

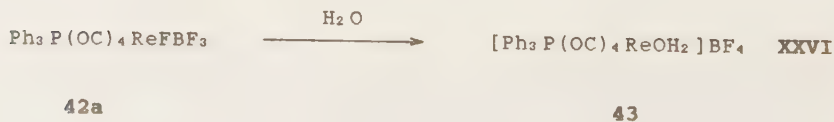


Verb	X
42a	FBF ₃
42b	OSO ₂ CF ₃
42c	ONO ₂

Die Nitrato-Verbindung **42c** wurde bereits früher durch Umsetzung von $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]_2$ mit N_2O_4 dargestellt und IR-spektroskopisch charakterisiert ²³². Das IR-Spektrum von **42c** ist allerdings im Vergleich mit den Literatur-Daten zweideutig, denn das Bandenmuster und die -lage im Carbonylbereich sprechen für den cis-Komplex, die Bandenlage des koordinierten Nitrations für den trans-Komplex.

Im ³¹P-NMR-Spektrum tritt neben dem Signal von nicht umgesetztem **41** nur ein Signal auf.

Die Verbindung **42a** reagiert mit Spuren von Feuchtigkeit langsam zum Aqua-Komplex **43**. Die Bildung von **43** konnte im ³¹P-NMR-Spektrum verfolgt werden.



Innerhalb von 10 Tagen ist das Signal von **42a** im ^{31}P -NMR-Spektrum bei $\delta = 15.6$ verschwunden und das Signal von **43** bei $\delta = 14.1$ entstanden. Im IR-Spektrum läßt sich **43** durch die breite strukturierte Bande des BF_4^- -Ions nachweisen, die durch die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Fluor-Atomen und dem koordinierten Wasser entsteht. Die Aufspaltung der BF_4^- -Schwingungen erfolgt in diesem Fall durch die Erniedrigung der Symmetrie von T_d auf C_{2v} .

43 bildet sich auch aus **41** mit feuchtem AgBF_4 und Trocknung des Reaktionsproduktes im Hochvakuum bei ca 80°C .

3.3.2 Tricarbonylbis(triphenylphosphan)rhenium-Komplexe **45**

Auch die Bromo-Verbindung **44** reagiert mit den Silbersalzen von Tetrafluoroborat, Triflat und Nitrat zu den Verbindungen **45**. Mit Silberrhodanid und Silbernitrit erfolgt keine Reaktion zu den entsprechenden Komplexen **45**.

**44****45**

Verb	X
45a	FBF_3
45b	OSO_2CF_3
45c	ONO_2

Die Nitrato-Verbindung **45c** wurde schon früher synthetisiert

und IR-spektroskopisch charakterisiert. Die Darstellung erfolgt durch Carbonylsubstitution aus Pentacarbonylnitratrhenium ²³³, ²³⁴ oder Tetracarbonyl(nitrato)(triphenylphosphan)-rhenium ²³⁵ mit Triphenylphosphan ²³⁶. Die IR-Daten stehen mit den Literaturwerten in Einklang.

Horn und Snow konnten nach der Silbersalz-Methode kationische Aqua-Komplexe $[M(CO)_5L_2(OH_2)]^+$ (L_2 = Bipyridyl, Tetramethylethylendiamin, Triphenylphosphit; M = Mn, Re) darstellen. Das Wasser stammte bei diesen Umsetzungen aus dem wasserhaltigen Silbersalz. Aufgrund von ¹⁹F-NMR-Spektren wurde dabei ein Gleichgewicht zwischen dem Aqua-Komplex und dem Komplex mit dem koordinierten Anion postuliert ²³⁷.

Diese Methode zur Darstellung von Komplexen mit schwach koordinierten Anionen ist begrenzt, da die Silbersalze auch durch intensive Trocknung im Hochvakuum nicht völlig wasserfrei zu erhalten sind.

Für die Darstellung der Triflato-Komplexe ist der Wassergehalt nicht mehr so entscheidend, da Trifluormethansulfonat wesentlich stärker koordiniert als Tetrafluoroborat. Die Trocknung des Silbertriflats kann zusätzlich bei höherer Temperatur vorgenommen werden.

Die Komplexe **42b** und **45b** reagieren nicht mit N-Donoren oder Ketonen. Diese Tatsache zeigt ebenfalls deren erhöhte Stabilität gegenüber der entsprechenden Pentacarbonylrhenium-Verbindung $Re(CO)_5OSO_2CF_3$.

3.3.3 Spektroskopische Eigenschaften

3.3.3.1 IR-Spektren

Die IR-Spektren der Lewis-Säuren im Carbonyl-Bereich weisen die schon früher beobachtete Wanderung der Banden zu höheren Wellenzahlen auf. Dies ist durch eine Abnahme der Rückbindung zwischen positiviertem Metall und den Carbonyl-Liganden bedingt ²⁰².

Abel und Tyfield konnten für die zu **45** analogen Halogeno-Komplexe zeigen, daß diese in einer "fac"-Geometrie (C_3) vorliegen, d.h. die CO-Liganden stehen trans zu einem weiteren "Hetero"-Liganden (Phosphan, Anion). Bei dieser räumlichen Anordnung der Liganden am Rheniumatom treten drei intensive Banden in den Schwingungsspektren auf; für eine "mer"-Geometrie (C_{2v}) wären dagegen eine starke und zwei schwächere $\nu(\text{CO})$ -Banden zu erwarten ²³⁸.

Tabelle XX IR-Daten der $\text{V}(\text{MCO})$ für **44** und **45**

Verb.	$\nu(\text{CO})$ [Nuj]	$\nu(\text{CO})$ [Lsg]
44	2038s 1951s 1892s	2040s 1959s 1903s
45a	2047s 1971s 1905s	2052s 1973s 1926s
45b	2038s 1953s 1909s	2046s 1966s 1918s
45c	2037s 1961s 1901s	2039s 1963s 1916s

Lsg: **44**, **45c** : CH_3Cl ; **45a**, **b** : CH_2Cl_2

Starke Abhängigkeit von der Koordinationsstärke weist bei den Tricarbonyl-Verbindungen die Lage der $A_1(2)$ -Bande auf, welche der Streckschwingung des trans zum Anion angeordneten CO-Liganden zuzuordnen ist. Auch in diesem Fall ist aus den IR-Spektren eine Abstufung der Anionen nach ihrer Bindungsstärke bzw. ihrer Wirkung auf das Metallzentrum zu entnehmen.

Bei den Tetracarbonyl-Verbindungen **42** kann man auf Grund des Auftretens von vier Carbonyl-Banden auf eine cis-Anordnung des Phosphans und des Anions schließen ²³⁹. Die trans zum Anion gebundene CO-Gruppe, der die $A_1(2)$ -Schwingung zugeordnet ist, weist auch hier die beste Abhängigkeit von der Festigkeit, mit der das Anion gebunden ist, auf. Die Aussagen sind in diesem Fall allerdings nur qualitativer Natur, da die Spektren nicht in Lösung aufgenommen wurden. In den Nujolverreibungen treten Aufspaltungen der einzelnen Banden auf.

Die IR-spektroskopischen Daten sind in den Tabellen XX und XXI zusammengefaßt.

Tabelle XXI IR-Daten der $\nu(\text{MCO})$ von **41**, **42** und **43**

Verb.	$\nu(\text{MCO})$
41	2107m 2016s 2001s 1985s 1936sh 1928s
42a	2120m 2042s 2010s 1980sh 1966
42b	2116m 2027s 1998s 1982s
43	2118m 2022sh 2010s 1983s 1967m

in Nujol

Die Diskussion der IR-Daten der koordinierten Anionen Tetrafluoroborat und Trifluormethansulfonat erfolgt in Abschnitt 3.6.

3.3.3.2 ^{31}P -NMR-Spektren

Bei den chemischen Verschiebungen der Verbindungen **42** und **45** zeigt sich ein interessanter Effekt: Die Differenzen der chemischen Verschiebungen bezogen auf die Bromoverbindungen **41** und **44** sind für die verschiedenen Anionen nahezu identisch, also nicht vom Substitutionsgrad durch Phosphan, sondern nur vom jeweiligen Anion abhängig. Die Daten der chemischen Verschiebungen und der Verschiebungsdifferenzen sind in Tabelle XXII dargestellt.

Tabelle XXII ^{31}P -NMR-Daten von **41** bis **45**

Verb.	$\delta^{31}\text{P}$	$\Delta\delta$	Verb.	$\delta^{31}\text{P}$	$\Delta\delta$
41	1.0		44	-0.4	
42a	15.6	14.6	45a	14.7	15.1
42b	11.7	10.7	45b	9.8	10.2
42c	12.2	11.2	45c	11.1	11.5
42d	13.4	12.4			
43	14.1	----			

In CH_2Cl_2 gegen wässrige H_3PO_4 extern

In diesem Zusammenhang ist von Interesse, daß die Differenz der chemischen Verschiebung nicht zur Koordinationsstärke der Anionen direkt proportional ist. Denn die Differenz ist beim Nitraton oder Perrhenat **42d** ²²⁶ höher; diese Anionen sind jedoch fester gebunden als Triflat.

Für dieses Verhalten könnte die Elektronegativität der Zentralatome der Anionen verantwortlich sein, da die Abweichungen bei den O-koordinierten Anionen auftreten.

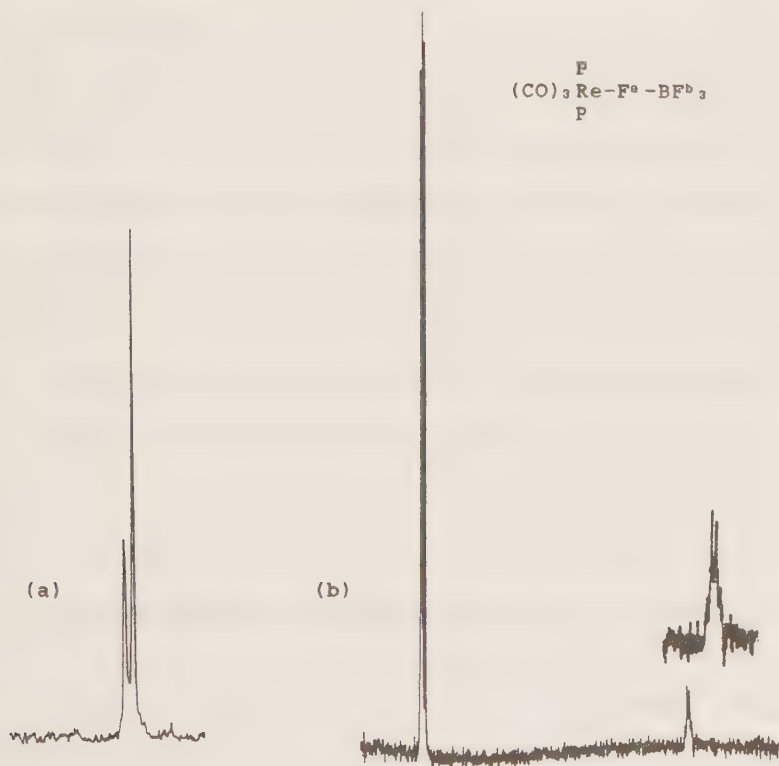
3.3.3.3 Tieftemperatur-NMR-Spektren von **45a**

Im ¹⁹F-NMR-Spektrum von **45a** bei verschiedenen Temperaturen zeigt sich bereits bei 0 °C eine Verlangsamung des Austausches des koordinierten Fluor-Atoms im Tetrafluoroborat. Bei - 70 °C kann man deutlich ein Quartett bei hohem Feld ($\delta = - 280.3$) beobachten, das durch die Aufspaltung des Signals des koordinierten Fluor-Atoms durch die unkoordinierten Fluor-Atome zustande kommt. Ob daneben noch eine weitere Aufspaltung in Triplets vorliegt, die von den Phosphan-Substituenten des Metalles hervorgerufen würde, kann auf Grund des Signal-Rausch-Verhältnisses nicht eindeutig festgestellt werden.

Das Signal für die unkoordinierten Fluor-Atome tritt als Dublett ($\delta = - 153.8$) neben dem noch vorhandenen Signal für das freie BF₄⁻-Ion ($\delta = - 155.2$) auf. ²J(F-F) beträgt ca. 80 Hz. Im ³¹P-NMR-Spektrum sind unter den gleichen Bedingungen zwei Signale ($\delta = 10.9, 10.1$) unterschiedlicher Intensität mit einem Abstand von ca. 35 Hz zu beobachten.

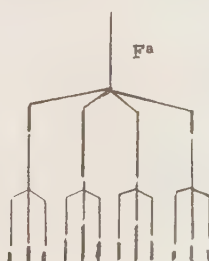
Die NMR-Spektren sind in Abbildung IX dargestellt.

Abbildung IX ^{31}P (a)- und ^{19}F (b)-NMR-Spektrum von 45a



Spektren in CD_2Cl_2 ; Messtemperatur - 70 °C;

Aufspaltungsmuster in den ^{19}F -NMR-Spektren:



$^2J(\text{F}-\text{F})$

$^1J(\text{P}-\text{F})$

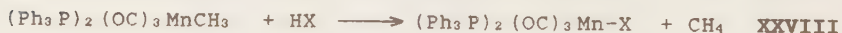
3.4 Synthese von Phosphansubstituierten "Mn-Carbonyl-Lewis-Säuren"

Von Tricarbonylbis(phosphan)mangan-Komplexen konnten nach der Silbersalz-Methode Verbindungen mit koordiniertem Perchlorat und Difluorphosphat erhalten werden ²⁴⁰.

Bei den Halogenomanganverbindungen kann man im Gegensatz zur Rhenium-Verbindung **44** ²⁴¹ mit Natriumamalgam das Anion erzeugen, das sich dann mit Methyljodid zur Methylverbindung **46** umsetzen läßt ²⁴². Methylverbindungen vom Typ **46** mit Phosphit-Liganden wurden bereits zur Darstellung von kationischen Verbindungen verwendet; dabei wurde die Lewis-Säure "in situ" hergestellt und mit weiteren Liganden umgesetzt ²⁴³.

3.4.1 Tricarbonylbis(triphenylphosphan)mangan-Komplexe **47**

Die Methylverbindung **46** wurde mit den Säuren der schwach koordinierenden Anionen bei Raumtemperatur umgesetzt. Dabei wurden die Lewis-Säuren **47** erhalten.

**46****47**

Verb	X
47a	FBF_3
47b	OSO_2CF_3
47c	OSO_2F
47d	OOCCF_3

3.4.2 Spektroskopische Eigenschaften

3.4.2.1 IR-Spektren

Im Carbonylbereich treten die schon unter 3.3.3.1 diskutierten Verschiebungen zu höheren Wellenzahlen erneut zu Tage. Die Manganverbindungen weisen aber im Gegensatz zu den Rhenium-Verbindungen eine "mer-trans"-Konformation des Anion- und der Phosphan(trans)-Liganden auf, denn es sind eine intensive Bande, eine schwache und eine Bande mittlerer Intensität zu beobachten ²⁴⁴. Die Abstufung der Koordinationsstärke folgt im Fall von **47** aus der Verschiebung der intensiven $A_1(2)$ -Bande relativ zur Halogeno-Verbindung **48**. Die B_1 -Bande tritt bei kleineren Wellenzahlen auf, die $A_1(1)$ -Bande bei größeren. Die Diskussion dieser Daten ist wegen der Festkörper-Spektren nur qualitativ. Die gleiche Konfiguration der Liganden am Mangan ist auch am Hydrido-Phosphit-System beobachtet worden ²⁴³ und steht in Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen zur Protonierung des Systems $Mn(CO)_3L_2^-$ ²⁴⁵.

Die Änderung der Geometrie der Komplexe beim Übergang vom Mangan zum Rhenium dürfte auf den Atomradius der Metalle zurückzuführen sein. Am größeren Rhenium-Atom haben die Triphenylphosphan-Liganden ^{246, 247} in der cis-Anordnung genügend Platz; beim Mangan dagegen müssen sie in die trans-Stellung ausweichen.

Die Diskussion der IR-spektroskopischen Daten der Liganden erfolgt im Abschnitt 3.6.

Die IR-Daten von **47** sind in Tabelle XXIII zusammengetragen.

Tabelle XXIII Carbonyl-Schwingungen von 47

Verb.	$\nu(\text{CO})$
48	2040m 2034sh 1956sh 1944ss 1919s
47a	2069m 1958ss 1914s
47b	2062m 2003sh 1654ss 1913s
47c	2058m 1973sh 1956ss 1913s
47d	2037m 1950ss 1922s

In Nujol

3.4.2.2 NMR-Spektren

Die Tieftemperatur- ^{19}F -NMR-Spektren von 47a zeigen, daß der Austausch der Fluor-Atome des koordinierten Tetrafluoroborations bei -85°C langsam zum Stillstand kommt. Neben das Signal des noch rotierenden BF_4^- ($\delta = 152.7$) tritt das Dublett ($\delta = -151.9$) für die freien Fluor-Atome. Bei $\delta = -323.9$ wird das Quartett des koordinierten Fluors beobachtet, das wahrscheinlich in Triplets aufgespalten ist.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum (25°C) tritt ein Signal ($\delta = 59.8$) auf. Die Kopplungskonstanten für 47a betragen $^2J(\text{F-F}) = 88\text{ Hz}$ und $^2J(\text{P-F}) \approx 17\text{ Hz}$. Eine genaue Aussage und Diskussion der Daten erscheint aber wegen des ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnisses und der Auflösung von etwa 5 Hz nicht sinnvoll.

Die ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren beweisen aber eindeutig die Koordination des Tetrafluoroborats in 47a.

3.5 Dinitrosylbis(triphenylphosphan)mangan-Komplexe

Halogenodinitrosyldiphosphanmangan-Komplexe sind seit mehr als 25 Jahren bekannt ²⁴⁸. Ihre Struktur ²⁴⁹, IR- ^{250,251} und Röntgen-K-Absorptions-Spektren ²⁵² wurden eingehend untersucht. Halogeno- und Pseudohalogeno (CN⁻, OCN⁻) -Nitrosylmangan-Komplexe konnten auch aus Indenyl- ²⁵³, Cyclopentadienyl-carbonylnitrosylphosphanmangan-Kationen ²⁵⁴ oder über das Carbonyldinitrosylbis(triphenylphosphan)mangan-Kation ²⁵⁵ dargestellt werden.

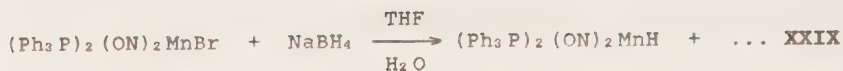
3.5.1 Synthese des Hydrids

Hieber und Tengler konnten durch Reduktion von Bromodinitrosylbis(triphenylphosphan)mangan **49** mit Natriumboratanat die entsprechende Hydrido-Verbindung **50** erhalten ²⁴⁸.

Bei der Wiederholung dieser Reaktion trat aber im Gegensatz zu Literaturangaben nicht die gelbe Farbe des Hydrids auf; die Reaktionslösung wurde tiefgrün, möglicherweise durch Bildung von Trinitrosylbis(triphenylphosphan)mangan. **50** fiel nur in einer Ausbeute von etwa 1 % an.

Wird die Reaktion dagegen in wasserhaltigem (10 %) THF durchgeführt, so entsteht **50** in guten Ausbeuten von ca. 80 %.

Die Reinigung von **50** ist dann durch nur einmalige Umkristallisation möglich, da Wasser die Bildung des Triphenylphosphanborhydrid-Adduktes verhindert. Dies wird durch das Fehlen der Absorption der B-H-Valenz-Schwingung in den IR-Spektren bestätigt.



49

50

Die Steuerung von Reaktionen mit Natriumborarat durch den Zusatz von Wasser wurde bei der Reduktion von koordiniertem CO zur selektiven Darstellung von Formyl-, Methyl- und Hydrid-Komplexen des Cyclopentadienylnitrosyl(triphenylphosphan)rheniums beschrieben ²⁵⁶.

3.5.2 Synthese der Lewis-sauren Verbindungen

Das Hydrid **50** liefert bei der Umsetzung mit den Säuren der zu koordinierenden Anionen in Dichlormethan unter Wasserstoffentwicklung die Lewis-Säuren **51**.



50

51

Verb	X
51a	FBF ₃
51b	OSO ₂ CF ₃
51c	OSO ₂ F
51d	OCCCF ₃
51e	OCCCF ₇

Diese Verbindungen können durch Fällung mit Hexan als orange-farbene bis rote, feuchtigkeitsempfindliche Festkörper isoliert werden.

3.5.3 Reaktionen der Lewis-sauren Verbindungen

Setzt man Kaliumrhodanid oder -cyanat mit den Verbindungen **51a** oder **b** in Aceton/Wasser um, so werden glatt die Pseudohalogeno-Komplexe **52** gebildet und fallen direkt als gelb-orangefarbene Festkörper an.



51a, b

52

Verb	Y
52a	SCN
52a	OCN

Bei der Anfertigung von IR-Spektren als Nujolverreibung auf normalen Cäsiumbromid-Platten bildet sich aus **51b** der entsprechende Bromo-Komplex **49**. Die Koordination des Anions konnte nur durch ein FT-IR-Spektrum der frischen Verreibung auf CsBr-Platten nachgewiesen werden. Die eindeutige Charakterisierung war durch Verwendung von Silberbromid-Platten möglich.

Diese Reaktion von Lewis-Säuren mit anionischen Donor-Liganden wurde schon früher an anderen Systemen beobachtet.

3.5.4 Spektroskopische Eigenschaften

Der Bau der Halogeno-Komplexe konnte durch IR-Spektroskopie allein nicht geklärt werden; durch Bestimmung der Dipolmomente konnte eine trans-Anordnung der beiden Phosphan-Liganden gesichert werden ²⁵⁰. Dieser Befund wurde später durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt ²⁴⁹.

Bei den beiden NO-Streckschwingungen in den Komplexen **51** kann man wieder die Verschiebung der Wellenzahlen zu höheren Werten beobachten, die durch den positiven Charakter des Mangan-Zentrums bestimmt wird. Die Verschiebung wird bei **51a** mit einem gleichen Effekt in beiden Schwingungsmoden beobachtet, bei den weniger symmetrischen Anionen sind die Differenzen der beiden Moden zwar in der Tendenz ähnlich, aber in den Werten unterschiedlich.

Tabelle XXIV V(NO)-Banden von **51**

Verbindung	ν_1	ν_2	δ_1	δ_2
49	1702	1657		
51a	1733	1687	31	30
51b	1733	1682	31	25
51c	1729	1680	27	23
51d	1723	1672	21	15
51e	1725	1668	23	11

in Nujol

Bei den stabileren Verbindungen **51c** und **d** wurden IR-Spektren in CH_2Cl_2 aufgenommen (Tabelle XXV); dabei zeigte sich kein Unterschied in der Aufspaltung und in den Wellenzahlen; daher können die in Tabelle XXIV aufgeführten Werte in Nujol auch quantitativ gewertet werden.

Die Verbindungen **52** können nicht mehr als Lewis-saure Verbindungen betrachtet werden, da die Wellenzahlen kaum eine Verschiebung gegenüber dem Bromo-Komplex **49** aufweisen (Tabelle XXV). Hier liegen also "Neutral-Komplexe" des Mangans vor.

Tabelle XXV IR-Daten von **52**

Verb	$\nu(\text{NO})$		$\nu(\text{XC-N})$
49*	1712m	1666s	
52b	1711m	1665s	2222s 1329sh
52a	1713m	1670s	2078s 2071sh 822w
51d	1723m	1670s	
51c	1728m	1678s	

in CH_2Cl_2 , * in CHCl_3

Die chemischen Verschiebungen in den ^{31}P -NMR-Spektren weisen nicht die bei den Rhenium-Lewis-Säuren **42** und **45** beobachteten Effekte auf.

3.6 IR-Absorptionen der schwach koordinierten Anionen

Eine eindeutige Entscheidung, ob bei den Tetrafluoroborat-Komplexen die Erniedrigung der lokalen Symmetrie auf C_{3v} oder C_s erfolgt, kann nicht in allen Fällen getroffen werden, da den Banden des koordinierten Anions die Banden des Phosphans überlagert sind.

Bei den anderen Anionen ist diese Problematik nicht gegeben, da hier nur eine Möglichkeit der Symmetrierniedrigung auftreten kann (Sulfonate) oder nur die Aufspaltung durch die Koordination vergrößert wird (Acetate).

Die Zuordnung der Banden des Anions oder des Phosphans gelingt durch direkten Vergleich der FT-IR-Spektren von Lewis-Säure und Bromo-Verbindung am Bildschirm des Spektrometers. Dieser Vergleich ist in der Abbildung X gezeigt.

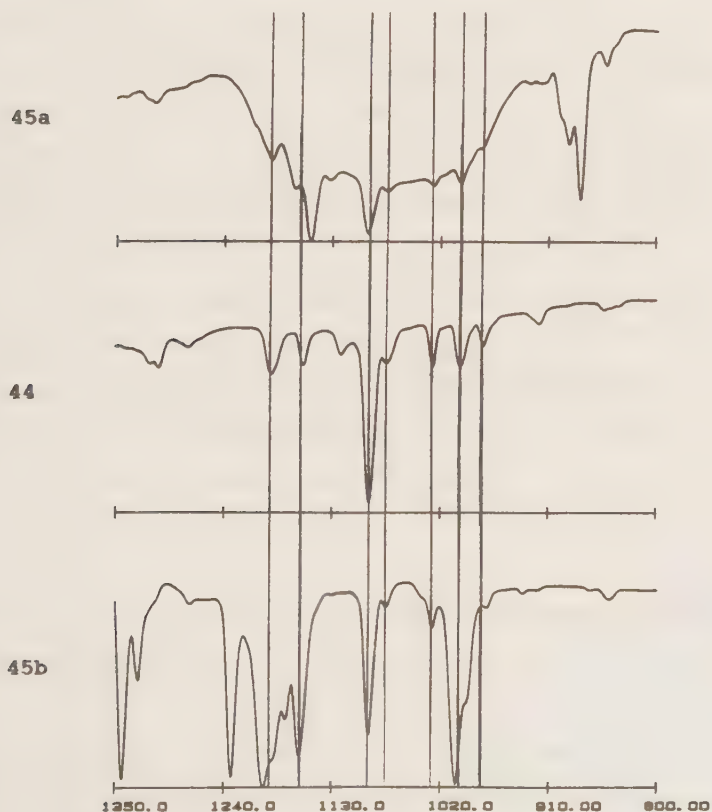
Der Vergleich der Aufspaltung der Liganden-Banden in den Trifluormethansulfonato- und Tetrafluoroborato-Komplexen gibt Aufschluß über die Abstufung der Stabilität.

Bei den BF_4 -Komplexen kann die Differenz der Wellenzahlen zwischen der E- und der A_1 -Bande (im Fall einer C_{3v} Symmetrie) als Maß für die Stärke der Koordination an das Metall gelten. Im Fall des Trifluormethansulfonats kann die Koordinationsstärke des Anions aus der Aufspaltung der asymmetrischen S-O-Streckschwingung und der Verschiebung der Lage der symmetrischen S-O-Streckschwingung zu tieferen Wellenzahlen abgeleitet werden.

Es ergibt sich folgende Abstufung für die Koordinationsstärke des Anions bei den verschiedenen Komplexen:

Dieses Ergebnis steht auch mit den beobachteten Reaktionen im Einklang. Der labile Nitrosylmangantrifluormethansulfonat-Komplex **57b** reagiert im festen Zustand mit CsBr während die Rheniumverbindungen **42b** und **45b** auch gegenüber starken Donorliganden wie Triphenylphosphan stabil sind.

Abbildung X Vergleich der IR-Spektren von **44**, **45a** und **b**



Die IR-Daten aus den Tabellen XXVI bis XXVIII sind ausschließlich in Nujol aufgenommen.

Tabelle XXVI $\nu(\text{B-F})$ -Banden der Tetrafluoroborat-Komplexe

Verb.	$\nu(\text{BF}) [\text{cm}^{-1}]$
42a	1166m 1140s 919m 912m 887s 748s
45a	1168m 1152s 1132m 889m 877s ?
47a	1144s 1126m 934w 919w 896s 750s
51a	1167m 1131s 1116sh 986w 973w 896s 744s

Tabelle XXVII IR-Absorptionen der Sulfonat-Liganden

Verb.	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$
42b	1333s 1233m 1197m 1179m 1009s 632m
45b	1342s 1329m 1231s 1198s 1163s 1004s 628m
47b	1323s 1244sh 1230s 1213s 1176m 1027s ?
51b	1318s 1233s 1215s 1193m 1182m 1025s 635m
47c	1345s 1240s 1079m
51c	1335s 1241s 1068s

Tabelle XXVIII IR-Daten der Acetato-Liganden

Verb	$\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$
47d	1678s 1432w 1201s 1179m 1145s
51d	1688s 1415m 1200sh 1187s 1138m
51e	1687s 1390w 1334m 1229m 1204s 1120m 964w 931w

4. Siliciummonoxid-ein neuer Komplexligand ?

4.1 Literaturübersicht

Siliciummonoxid wurde Anfang dieses Jahrhunderts erstmals dargestellt ^{257, 258}. Später wurden dann seine physikalischen Eigenschaften als Festkörper und Gas bestimmt ²⁵⁹.

Aufgrund seiner Materialeigenschaften wird SiO als Aufdampfmaterial in der Optik, zur Oberflächenveredelung und für elektronische Anwendungen sehr häufig verwendet ²⁶⁰.

Im Festkörper liegt das SiO in polymerer Form in den unterschiedlichsten Modifikationen vor ^{261, 262}.

Die molekularen Eigenschaften des SiO wurden seit der Nutzbarmachung der Matrixisolation ²⁶³ für hochreaktive Teilchen genauer untersucht ^{264, 265}.

Über die Struktur und die Schwingungsspektren des SiO wurden auch Berechnungen angestellt ²⁶⁶.

Durch Cokondensation in einer Edelgasmatrix konnten in jüngerer Zeit Verbindungen mit Silber und Siliciummonoxid nachgewiesen werden ²⁶⁷.

4.2 Darstellung von SiO und Umsetzung mit Übergangsmetallverbindungen

Für die Darstellung von gasförmigem Siliciummonoxid bestehen im Prinzip zwei Möglichkeiten, die Oxidation von Silicium im Edelgas-Sauerstoff-Strom, welche für die Matrixisulationsversuche benutzt wird ²⁶⁸, und die Reduktion von Siliciumdioxid mit Wasserstoff, Kohlenstoff oder Silicium bei hohen Tempera-

turen ²⁶⁹. Siliciummonoxid ist als amorpher Festkörper, der nach der zweiten Methode erzeugt wurde, käuflich.

Schäfer und Hörnle stellten bei der Bestimmung der physikalischen Eigenschaften von SiO und Mischungen von Si und SiO₂ fest, daß diese Verbindung ab ca. 1400 °C einen erheblichen Dampfdruck entwickelt und konnten eine Dampfdruck-Kurve ermitteln ²⁷⁰.

Aufgrund der isoelektronischen Struktur von SiO zum CO lag es nahe, diese Verbindung als Liganden zu verwenden.

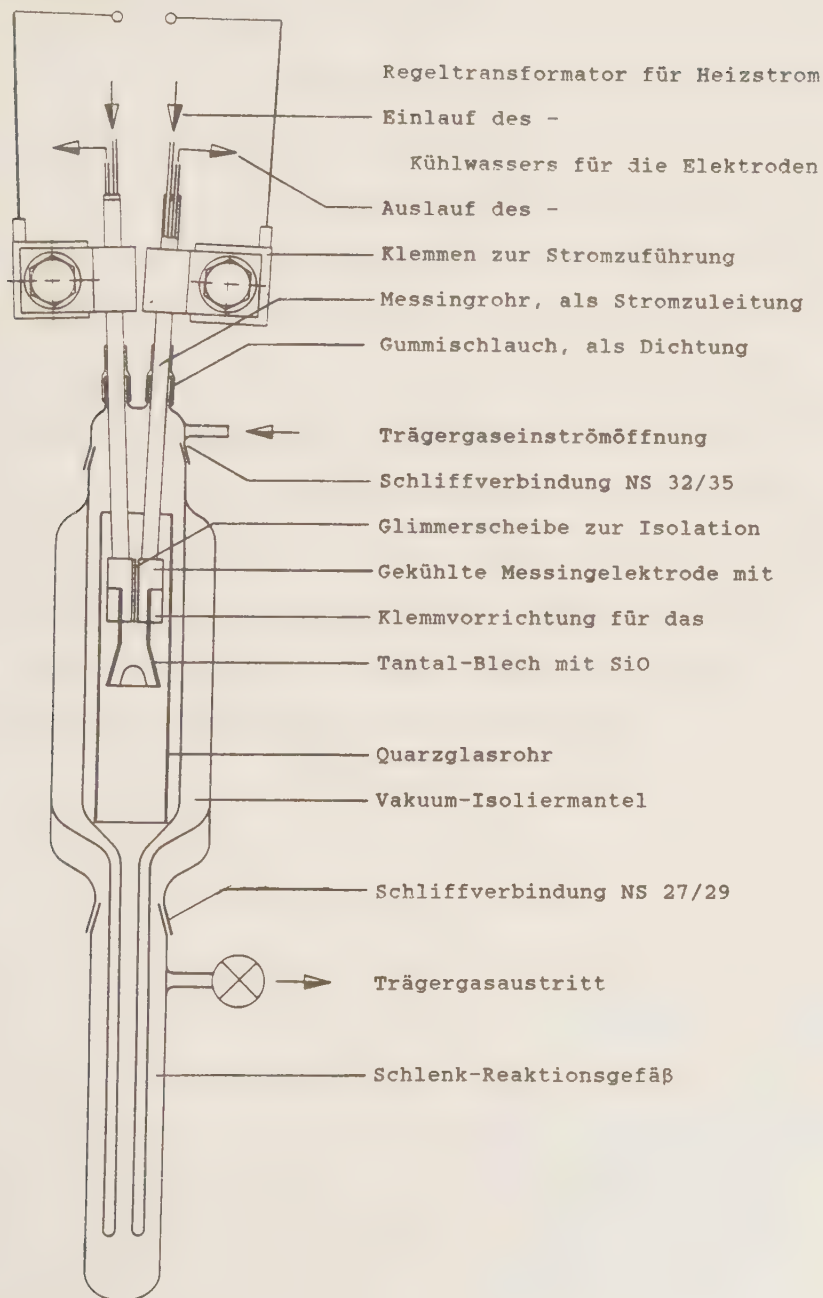
Als komplexchemische Ausgangsverbindungen sollten koordinativ ungesättigte Übergangsmetall-Verbindungen, wie CpRe(CO)₂THF ²⁷¹ 53 oder Cr(CO)₃(CH₂Cl₂) ²⁷² dienen.

Die in den Reaktionen eingesetzte Menge an SiO konnte über den Dampfdruck und die Strömungsmenge des Trägergases kontrolliert werden. In diesem Fall fand getrocknetes und Sauerstoff-freies Argon Verwendung, das durch einen Strömungsmesser geleitet wurde. Die Apparatur zur Verdampfung des SiO ist in Abbildung XI wiedergegeben.

Das SiO befindet sich auf einem Tantal-Blechstreifen, der in zwei wassergekühlte Elektroden aus Messing eingespannt ist. Die Verdampfungstemperatur wird durch einen Strom von ca. 30 A aus einem Regeltransformator auf 1350 bis 1400 °C eingestellt und mit einem Pyrometer überprüft. Zur Beruhigung der Strömung und Abschirmung befindet sich diese Anordnung in einem Quarzrohr.

Um den hohen Temperaturgradienten abzufangen befinden sich die Verdampfungseinheit und das Einleitungsrohr in das Reaktionsgefäß in einem Vakuum-Mantel. Dies ist notwendig, da die Bildung des SiO bei ca. 1400 °C, die Reaktion mit der Metall-Verbindung aber bei Temperaturen von - 78 bis -30 °C abläuft.

Abbildung XI Apparatur zur SiO-Darstellung



Im Laufe eines Versuches bei der Umsetzung von 53 in CH_2Cl_2 bei -78°C verstopfte die Austrittsöffnung in das Schlenk-Rohr mit SiO ; dieser Pfropfen löste sich aber nach Unterbrechung des Trägergasstroms wieder auf. In diesem Fall traten im IR-Spektrum der Lösung, die sofort nach der Probenahme vermessen wurde, Banden bei 1701 , 1342 und 1208 cm^{-1} auf, die nicht zur Ausgangsverbindung gehörten. Deren $\nu(\text{CO})$ -Banden liegen bei 1901 und 1818 cm^{-1} (Lit.: 1890 , 1805 cm^{-1} in KBr^{271}).

Die Bande bei 1208 cm^{-1} stammt möglicherweise von freiem SiO , das in einer Matrix eine Absorption bei 1226 cm^{-1} aufweist²⁷³. Nach dem Auftauen des Ansatzes waren aber nur noch die $\nu(\text{CO})$ -Banden von 53 festzustellen. Die anderen Banden waren verschwunden.

In weiteren Umsetzungen waren diese Banden nicht mehr zu sehen. Eine plausible Erklärung kann die Alterung der Ausgangsverbindung 53 sein. Mit dem in situ hergestellten Cr-Komplex zeigten sich gleichfalls keine Reaktionen.

5. Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Umsetzungen erfolgten unter Argon in Schlenkrohren. Die organischen Lösungsmittel waren getrocknet ²⁷⁴ und Ar-gesättigt. Das Wasser war entmineralisiert und Ar-gesättigt. Zur Abtrennung von Niederschlägen wurde eine Laborzentrifuge (Macrofuge 6-4 Fa. Heraeus-Christ) mit Kunststoffeinsätzen für Schlenkrohre verwendet. Durch Kühlung des Einsatzes mit Trockeneis ist eine Tieftemperaturzentrifugation möglich.

Das Schutzgas war Spezialargon (Fa. Linde), das zur Trocknung durch zwei Säulen mit ausgeheiztem Molekularsieb (Perlform 2 mm, Fa. Merck) geleitet wurde. Sauerstoffspuren wurden in einer weiteren Säule mit Chrom(II) auf Kieselgel ²⁷⁵ entfernt.

5.2 Geräte zur Bestimmung der physikalischen Daten

IR-Spektren: Perkin-Elmer 325, 297, 157.

FT-IR-Spektren: Nicolet 5 ZDX.

NMR-Spektren: Jeol FX-90, Varian FT 80, Bruker AC 200.

Molmasse: Knauer Dampfdruck-Osmometer

Schmelz- und Zersetzungspunkte: Mel-Temp, Laboratory Devices. Die Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte wurden in abgeschmolzenen Röhrchen unter Argon bestimmt und sind unkorrigiert.

Die C-,H-,N-,S-Analysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Die Metall- und Chlor- und Sauerstoff-Analysen erledigte das mikroanalytische Labor Pascher, D-5480 Remagen 8.

5.3 Synthese von Ausgangsverbindungen

Die im Handel erhältlichen Reagentien wurden entweder destilliert oder aus probaten Lösungsmitteln umkristallisiert oder bei entsprechendem Reinheitsgrad unmittelbar für die Reaktionen eingesetzt.

2,4,6-Tri-*t*-butylbenzoesäure ^{9.10}, Quadratsäuredichlorid ²⁷⁶, N-substituierte-Dichlormaleinimide ⁹⁷, Dichlorcyclopentendion ²⁷⁷, $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{Na}$ ²⁷⁸, $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{K}$ ²⁷⁹, $\text{Mn}(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{Br}$ ²⁴⁸, $\text{Mn}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{CH}_3$ ²⁴², $\text{Re}(\text{CO})_5\text{FBF}_3$ ^{226.227}, $\text{Re}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2\text{Br}$ ²⁸⁰, $\text{Re}(\text{CO})_4\text{PPh}_3\text{Br}$ ²⁸¹ und $\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{THF}$ ²⁷³ wurden nach teils modifizierten Literaturvorschriften dargestellt.

5.3.1 2,4,6-Tri-*t*-butylbenzoylchlorid (5a)

450 mg (1.56 mmol) Tri-*t*-butylbenzoesäure wurde in 20 ml Ether gelöst und mit 256 mg (2 mmol) Chlormethylendimethyliminiumchlorid (Vilsmeier-Reagenz) versetzt. Nach 1.5 d wurde die Ether-Lösung abgetrennt und eingedampft. Der gelbliche Festkörper wurde bei ca 120 °C im Hochvakuum sublimiert, dabei wurden 428 mg (89 %) des farblosen Säurechlorids erhalten. m.p. 147 - 152 °C (Lit.¹⁰ 146 - 149 °C, Lit.⁹ 150 - 155 °C). IR (Nujol) : ν = 1800 (>CO). - ¹H-NMR (CD_2Cl_2): δ = 1.34 (s,

18 H, o-C(CH₃)₃), 1.47 (s, 9 H, p-C(CH₃)₃), 7.47 (s, 2 H, Aromaten-H).

5.3.2 3,4-Dichlor-2,5-pyrrolindion (32)

Zu einer Lösung von 5.0 g (29.95 mmol) Dichlormaleinsäureanhydrid in 35 ml Eisessig tropft man eine Lösung von 3,5 g (≈ 27 mmol) Ammoniumacetat in 15 ml Eisessig und 2 ml Acetanhydrid. Nach 1 h Kochen bei Siedetemperatur und Abkühlen wurde mit Wasser versetzt. Nach Kühlen (8 h) fielen farblose Nadeln, die nochmals aus wässrigem Ethanol umkristallisiert wurden. 0.4 g (8%) 32.

Die restliche Lösung wurde mit Ether extrahiert und es wurde ein dunkler Festkörper erhalten. Dieser wurde aus wässrigem Ethanol mit Aktivkohle umkristallisiert, es ergaben sich 0.9 g (18 %) farbloser Nadeln der Verbindung 32.

5.3.3 Natriumpentacarbonylrhenat und -manganat

M₂(CO)₁₀ (M = Mn, Re) (0.7 mmol) in THF wird im Eisbad mit ca. 1% igem Natriumamalgal zum Pentacarbonylrhenatanion reduziert. Für die weitere Umsetzung wird von einer Ausbeute an Anion von 70 % ausgegangen.

Die THF-Lösung wird mit Et₂O versetzt und auf - 78 °C abgekühlt; dabei fällt das NaM(CO)₅ als gelber Festkörper aus, der nach Zentrifugation bei tiefer Temperatur isoliert werden kann, aber i.A. direkt weiter verwendet wird.

5.3.4 Hydridodinitrosylbis(triphenylphosphan)mangan

0.43 g (0.6 mmol) **49** wurden in 100 ml THF und 10 ml Wasser auf ca. 80 °C erwärmt und Spatelspitzenweise mit Natriumborhydrid versetzt. Nach ca. 2.5 h war die Lösung zitronengelb und wurde nach Abfritten eingedampft.

Nach Umkristallisation aus Benzol/Ethanol 0.3 g (78 %) zitronengelbe Kristalle von **50**.

5.4 Darstellung der Verbindungen

5.4.1 Darstellung von Acyl-pentacarbonylrhenium-Komplexen

Zur Suspension von 1 mmol NaRe(CO)_5 in Et_2O wurde bei - 78 °C eine Lösung des Säurechlorids (1.1 mmol) in Et_2O zugetropft. Nach einigen Stunden wurde der jeweilige Ansatz aufgetaut, das Et_2O abgezogen und der Rückstand mit Hexan und anschließend mehrmals mit Wasser gewaschen.

5.4.1.1 Pentacarbonyl(2,4,6-tri-^tbutylbenzoyl)rhenium (**6a**)

Umkristallisiert aus Hexan, Ausbeute 67 %.

5.4.1.2 Pentacarbonylpivaloylrhenium (**6b**)

Sublimation bei 55 °C im Hochvakuum, Ausbeute 74 %, m.p. 108 - 110 °C.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_6\text{Re}$ (411.4) Ber.: C 29.20 H 2.21

Gef.: C 29.12 H 2.15

5.4.1.3 Pentacarbonyl(hexanoyl)rhenium (6c)

Sublimation bei 50 °C im Hochvakuum, Ausbeute 94 %, m.p. 108 -110 °C (Zers.).

$C_{12}H_{11}O_6Re$ (437.4) Ber.: C 32.95 H 2.53

Gef.: C 32.48 H 2.52

5.4.1.4 Tris(pentacarbonyl)(trimesoyl)trirhenium (7)

Ausbeute 78 %, m.p. 203 - 205 °C (Zers.).

$C_{24}H_{30}O_{18}Re_3$ (1137.9) Ber.: C 25.33 H 0.27

Gef.: C 24.24 H 0.39

5.4.2 Acylverbrückte-Komplexe

5.4.2.1 Bis[(Tetracarbonyl)(p-tri-^tbutylbenzoyl)rhenium] (8a)

0.05 g (0.08 mmol) **1a** wurden unter vermindertem Druck 4 h auf 90 °C erwärmt. Die anfangs gebildete Schmelze war zu diesem Zeitpunkt erstarrt. Anschließend wurde bei 70 °C im Hochvakuum sublimiert, wobei $Re_2(CO)_{10}$ entfernt wurde.

Das dunkelgelbe Pulver besteht aus einem Gemisch von **1a** und **2a**, wie aus den IR- und ¹H-NMR-Spektren hervorgeht.

5.4.2.1.1 Kristallstrukturbestimmung von **8a** ¹¹

2a wurde aus Et₂O kristallisiert und ein Bruchstück der Größe 0.35 · 0.1 · 0.2 mm³ im Vakuum in ein Markröhrchen eingeklebt.

Kristalldaten: $C_{46}H_{58}O_{10}Re_2$, $M = 1143$, Raumgruppe $P\bar{1}$,
 $a = 970.5(5)$, $b = 1520.3(6)$, $c = 1704.9(8)$ pm, $\alpha = 97.59(4)$,
 $\beta = 93.58(4)$, $\gamma = 98.62(4)^\circ$, $V = 2.457(2)$ nm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} =$
 1.55 g·cm⁻³, μ (Mo-K α) = 50.4 cm⁻¹. - **Datensammlung und Aus-**
wertung: Nicolet-R3-Diffraktometer, Meßtemperatur 30°C , -
 Scan, 2θ -Bereich $4 - 50^\circ$, Scangeschwindigkeit $4 - 30^\circ/\text{min}$
 (Minimum bei $I < 400$, Maximum bei $I > 3000$ counts/sec),
 8250 Reflexe gemessen ($-h, \pm k, \pm l$), zu 7631 unabhängigen ge-
 mittelt, davon 3955 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$], empirische Absorp-
 tionskorrektur anhand von 396 Messungen im Ψ -Scan (min. rela-
 tive Transmission 0.61) - **Strukturanalyse und Verfeinerung:**
 Lösung mit dem SHELXTL-Programmsystem, Patterson und Fourier-
 recycling, 237 Parameter verfeinert, H-Atome in berechnete La-
 gen eingesetzt, die Ortskoordinaten von C4 und O4 konnten
 nicht verfeinert werden, sie sind aus einer Differenzfourier
 entnommen und bei der letzten Verfeinerung festgehalten.
 $R = 0.0936$, $R_w = 0.0908$ [$w = 1/(\sigma^2(F) + 0.0009 \cdot F^2)$], maximale
 Restelektronendichte 3.54 e·Å⁻³ (nahe dem Re-Atom).

5.4.2.2 Bis[μ -^tbutanoyl](tetracarbonyl)rhenium] (8b)

0.26 g (0.6 mmol) **1b** wurden unter leicht vermindertem Druck
 für ca. 1 h auf 110°C erhitzt. Die gelbbraune Schmelze er-
 starnte beim Abkühlen und wurde dann bei 60°C im Hochvakuum
 sublimiert. Es wurden 0.13 g **1b** zurückgewonnen. **2b** (0.11 g
 entspricht 95% Ausbeute bezogen auf umgesetztes **1b**) verblieb
 als hellbrauner Rückstand.

m.p. $93 - 98^\circ\text{C}$.

$C_{18}H_{18}O_{10}Re_2$ (766.7) Ber.: C 28.20 H 2.37

Gef.: C 28.04 H 2.33

Molmasse 759 (CH_2Cl_2)

5.4.3 Quadratsäurederivate

5.4.3.1 μ -(3,4-Dioxo-1-cyclobuten-1,2-diyl)-bis(pentacarbonylrhenium) (10a)

Eine Lösung von 0,3 g (1.9 mmol) Quadratsäuredichlorid in 10 ml Ether wird langsam zu einer Suspension von $NaRe(CO)_5$ in Ether getropft. Nach 3-stündigem Rühren und Auftauen wird der abgetrennte Festkörper dreimal mit je 10 ml Ether und 4 mal mit je 10 ml Wasser gewaschen und **1a** als ockerfarbenes Pulver isoliert. Ausb. 1,48 g (66%) bezogen auf $Re_2(CO)_{10}$. Durch Umkristallisieren aus Chloroform werden zitronengelbe Kristalle von **10a** erhalten, die im Hochvakuum getrocknet werden.

Zers. $165^\circ C - 185^\circ C$.

$C_{14}O_{12}Re_2$ (732.5) Ber. C 22.95 H 0.00

Gef. C 22.67 H 0.29

5.4.3.1.1 Röntgenstrukturanalyse von 10a

Enraf-Nonius CAD4 Diffraktometer, $Mo-K\alpha$ Strahlung, $\lambda = 0.71069$ Å, Graphit-Monochromator. Kristalldaten: $C_{14}O_{12}Re_2$, $M_r = 732.55$, monoklin, Raumgruppe $P2_1$, $a = 7.031(1)$, $b = 11.532(1)$, $c = 11.418(1)$ Å, $\beta = 105.54(1)^\circ$, $V = 891.95$ Å³, $d_{ber} = 2.727$ g/cm³ für $Z = 2$ bei $22^\circ C$, $\mu(MoK\alpha) = 138.1$ cm⁻¹, $F(000) = 660$. Von 3843 gemessenen Reflexen verblieben nach der L_p -Korrektur und Mitteln äquivalenter Daten 3688 unabhängige Strukturfa-

ren, von denen 3540 mit $F_o > 4.0 \sigma (F_o)$ als "beobachtet" eingestuft und für alle weiteren Rechnungen verwendet wurden (θ -2 θ -Scan, $\Delta\omega = 0.8 + 0.35 \tan \theta$, $(\sin \theta / \lambda)_{\max} = 0.636$, hkl: +8,+14,+14 und Friedel-Reflexe). Die Daten wurden nicht-linear, isotrop für Meßinstabilitäten korrigiert, außerdem empirisch für Absorptionseffekte (rel. Transmission: 0.48 - 1.00). Die Struktur wurde durch automatisierte Patterson-Methoden gelöst (SHELXS-86 ²⁸²) und durch Fourier-Synthesen vervollständigt. Die anisotrope Verfeinerung konvergierte bei $R = 0.028$, $R_w = 0.031$, $w = 1/\sigma^2 (F_o)$, für 252 verfeinerte Parameter (SHELX-76 ²⁸³). Der Reflex 002 wurde dabei wegen Verdachts starker Extinktion weggelassen. Enantiopol-Verfeinerung nach Flack ²⁸⁴: $X = 0.00(2)$. Die maximale Restelektronendichte betrug $+2.6/-2.8 \text{ e}/\text{\AA}^3$ in der Nähe der Re-Atome.

5.4.3.2 μ -(3,4-Dioxo-1-cyclobuten-1,2-diyl)-bis(pentacarbonylmangan) (10b)

Zu einer Lösung von $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ in THF (aus 0.73 g (1.87 mmol), 2 ml 1%ig. Na-amalgam) werden bei -78°C 0.22 g (1.5 mmol) Quadratsäuredichlorid in 10 ml THF langsam zugetropft. Nach 1 h wird nicht umgesetztes $\text{Na}[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ als gelber Festkörper abgetrennt und **10b** aus der grünen Lösung mit Hexan, als nach Waschen mit H_2O und Trocknen blaßgrünes Pulver, gefällt. Ausb. 0.17 g (53 %) bezogen auf $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$. Zers. $128 - 150^\circ\text{C}$. Die überstehende gelbe Lösung enthält noch **11a**, das nach Eindampfen der Lösung und Waschen mit Wasser isoliert wird. Ausb. 0.15 g (26 %) bezogen auf $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$.

$C_{14}O_{12}Mn_2 \cdot 1,8 THF$ (599.8) Ber. C 42.62 H 2.48
 Gef. C 42.66 H 2.01

5.4.3.3 μ -(3,4-Dioxo-1-cyclobuten-1,2-diyl)-bis[tricarbonyl-
 (η^5 -cyclopentadienylwolfram] (10c)

Zu einer Suspension von 0.216 g (0.6 mmol) $Na[CpW(CO)_3]$ in ca. 10 ml Ether wird bei $-78^\circ C$ eine Lösung von 0.05 g (0.33 mmol) Quadratsäuredichlorid getropft. Die Mischung wird 18 h bei tiefer Temperatur (maximal $-30^\circ C$) gerührt und anschließend eingedampft. Die Extraktion des braunen Öles mit Hexan/THF (10/3) liefert eine braune Lösung, aus der mit 10 ml Hexan 10c als braun-gelber Festkörper fällt, der zweimal mit je 10 ml Wasser gewaschen wird. Ausb. 0,26 g (58 %).
 Die eingedampfte Mutterlauge ergibt einen braunen Festkörper, der aus wenig 10c und 11b besteht, wie IR- und NMR-Daten zeigen.

$C_{20}H_{10}O_8W_2 \cdot 1.5 H_2O$ (773.0) Ber. C 31.08 H 1.70
 Gef. C 31.09 H 1.63

5.4.3.4 μ -(3,4-Dioxo-1-cyclobuten-1,2-diyl)-bis[tricarbonyl-
 (η^5 -cyclopentadienylmolybdän] (10d)

0.96 g (3.38 mmol) $K[CpMo(CO)_3]$ wurden in 8ml Ether bei $-78^\circ C$ suspendiert, 0.2 g (1.3 mmol) Quadratsäuredichlorid zugegeben und mit weiteren 2 ml Ether versetzt. Nach 1.5 d Rühren, Auftauen wurde das Lösungsmittel abgezogen und mit Wasser gewaschen. Der dunkelbraune Festkörper wurde mit Ether extrahiert, der Extrakt mit Hexan versetzt und abgekühlt. Es wurden

gelbe Kristalle von **10d** in geringer Ausbeute erhalten.

$C_{20}H_{10}Mo_2O_8$ (570.2) Ber. C 42.13 H 1.71

Gef. C 42.41 H 1.72

5.4.3.5 Pentacarbonyl(2-chlor-3,4-dioxo-1-cyclobuten-1-yl)-mangan (11a)

0,4 g (1.02 mmol) $Na[Mn(CO)_5]$ werden in ca. 10 ml THF suspendiert und mit 0.278 g (1.8 mmol) festem Quadratsäuredichlorid versetzt; dabei erwärmt sich die Lösung. Nach ca. 30 min wird die gelbe Lösung i.Vak. zur Trockene eingedampft, der Rückstand zweimal mit 5 ml Hexan zur Entfernung des restlichen Quadratsäuredichlorids und zweimal mit je 5 ml Wasser gewaschen und das blaßgelbe Pulver i.Hochvak. getrocknet. Ausb. 0,24 g (75 %) bezogen auf $Mn_2(CO)_{10}$. Zers. $114^{\circ}C-115^{\circ}C$.

C_9ClMnO_7 (310.5) Ber. C 34.82 H 0.0 Cl 11.42 Mn 17.69 O 36.07

Gef. C 35.28 H 0.39 Cl 11.4 Mn 17.7 O 35.8

5.4.3.6 Tricarbonyl(2-chlor-3,4-dioxo-1-cyclobuten-1-yl)-(η⁵-cyclopentadienyl)wolfram (11b)

Zu einer Suspension von 0.292 g (0.82 mmol) $Na[CpW(CO)_3]$ in 8 ml Ether werden 0.13 g (0.86 mmol) Quadratsäuredichlorid gegeben. Unter Farbvertiefung scheidet sich ein dunkler Festkörper ab. Nach 30 min wird aus der zentrifugierten, etherischen Lösung **11b** mit Hexan als zitronengelbes, und nach Waschen mit Wasser tief gelbes Pulver isoliert. Ausb. 0,19 g (52 %).

m.p. $106^{\circ}C-107^{\circ}C$ (Zers.).

$C_{12}H_5ClO_5W$ (448.5) Ber. C 32.14 H 1.12 Cl 7.91

Gef. C 32.67 H 1.87 Cl 7.72

5.4.3.7 Tricarbonyl(2-chlor-3,4-dioxo-1-cyclobuten-1-yl) (η^5 -cyclopentadienyl)molybdän (11c)

Zu einer Lösung von 0.124 g (0.48 mmol) $K[CpMo(CO)_3]$ in 20 ml THF wird bei ca. - 55 °C eine Lösung von 0.04 g (0.26 mmol) Quadratsäuredichlorid in 10 ml THF getropft. Nach dem Auftauen zeigte ein IR-Spektrum noch unumgesetztes Molybdän-Anion, worauf bei RT nochmals 0.035 g (0.24 mmol) Quadratsäuredichlorid zugesetzt wurde. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird ein braunes Öl erhalten, aus dem sich mit 10 ml Ether **11c** als ein brauner Festkörper ausrühren läßt, der mit Wasser gewaschen und i. Hochvak. getrocknet wird. Ausb. 0,11 g (64 %).

$C_{12}H_5ClMoCl_5$ (360.6) Ber. C 39.97 H 1.40

Gef. C 40.4 H 2.26

5.4.3.8 Carbonyldichloro(2-chlor-3,4-dioxo-1-cyclobuten-1-yl)-bis(triphenylphosphan)iridium (11d)

0.242 g (0.31 mmol) Carbonylchlorobis(triphenylphosphan)iridium und 0.045 g (0.3 mmol) Quadratsäuredichlorid wurden in 15 ml CH_2Cl_2 suspendiert und 6 d bei Raumtemperatur gerührt.

Aus der braunen Lösung, die von einem weißen Bodenkörper abgetrennt wurde, fiel mit Hexan beim Einengen ein brauner Niederschlag. Nach Umkristallisieren aus CH_2Cl_2 /Hexan wurden 0.18 g (64 %) braunes **11e** erhalten.

$C_{41}H_{30}Cl_3IrO_3P_2$ (931.2) Ber. C 52.88 H 3.25

Gef. C 54.08 H 4.30

5.4.3.9 Bis(pentacarbonyl)- μ -(3,4-dioxo-1-cyclobuten-1,2-diyl)manganrhenium (12a)

0.36 g (1.16 mmol) **11a** wird in 30 ml Ether suspendiert und zu einer Suspension von $Na[Re(CO)_5]$ in Ether bei $-78^\circ C$ gegeben und 1.5 h gerührt. Nach dem Auftauen wird der Ether abgezogen und der Rückstand mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Nach Umkristallisieren aus Aceton wurden 0.59 g (85 %) gelbbraune Kristalle von **12a** erhalten. Zers. ab $155^\circ C$.

$C_{14}MnO_{12}Re$ (601.3) Ber. C 27.97 H 0

Gef. C 28.03 H 0.14

5.4.3.10 μ -(3,4-Dioxo-1-cyclobuten-1,2-diyl)(pentacarbonylmangan)[tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolfram] (12b)

0.155 g (0.5 mmol) **11a** und 0.205 g (0.57 mmol) $Na[CpW(CO)_3]$ wurden bei $-78^\circ C$ in 20 ml Ether suspendiert und 1.5 d gerührt.

Nach Abziehen des Lösungsmittels, Waschen mit Wasser und Trocknen werden 0.24 g (78 %) von braunem **12b** erhalten. Zers. ab $150^\circ C$.

$C_{17}H_5MnO_{10}W$ (608.0) Ber. C 33.58 H 0.83

Gef. C 33.24 H 2.30

5.4.3.11 μ -(3,4-Dioxo-1-cyclobuten-1,2-diyl)[tricarbonyl(η^5 -cyclopentadienyl)wolfram](pentacarbonylrhenium) (12c)

0.041 g (0.09 mmol) **11b** werden in 10ml gelöst und zu einer Suspension von $\text{Na}[\text{Re}(\text{CO})_5]$ in 10 ml Ether bei -78°C getropft und 30 min gerührt. Nach dem Auftauen wird weitere 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt; dabei scheidet sich ein gelber Festkörper ab.

Dieser wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0.06 g (87 %).

5.4.3.12 (η^2 -1,2-Dichlor-2,3-dioxo-1-cyclobuten)bis(triphenylphosphan)platin (13)

0.1 g (0.66 mmol) Quadratsäuredichlorid werden in Hexan heiß gelöst und zu einer Lösung von 0.5 g (0.67 mmol) Ethenbis(triphenylphosphan)platin in 40 ml Toluol/Hexan (1 : 1.5) getropft. Dabei tritt Farbaufhellung ein und es fällt ein gelber Festkörper aus.

Nach Waschen mit Hexan werden 0.55g (96 %) von gelbem **13** erhalten.

$\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Pt}$ (870.6) Ber. C 55.18 H 3.47
Gef. C 55.31 H 3.92

5.4.3.13 1,1-Bis(triphenylphosphan)-4,5-dichlor-4-platinacyclopenten-2,3-dion (14)

13 wurde in Toluol gelöst und gekühlt. Nach zwei Wochen im Kühlschrank fiel **14** als rotes Pulver aus.

$C_{40}H_{30}Cl_2O_2P_2Pt$ (870.6) Ber. C 55.18 H 3.47

Gef. C 55.31 H 3.92

5.4.4 Maleinsäureanhydrid- und Maleinimid-Verbindungen

5.4.4.1 Allgemeine Synthesevorschrift

Die Rhenium- und Manganverbindungen **16a**, **17b**, **19**, **20b**, **22**, **23b**, **25a**, **25b**, **27a**, **28b**, **30**, **31b**, **33**, **34b**, **36** und **37b** werden durch Zutropfen einer Lösung der Dichlorverbindung (ca. 1 mmol) in Ether zur Suspension des Carbonylmetallats (ca. 2 mmol) bei - 78 °C dargestellt. Die Reaktionszeit betrug jeweils ca 2 - 3 h. Die Monorheniumverbindungen **23a**, **28a**, **31a**, **34a** und **37a** entstanden mit ca. 1 mmol Carbonylmetallat bei 0 °C oder Raumtemperatur.

Zur Darstellung der Wolfram- und Molybdän-Verbindungen **17c**, **17d**, **20c**, **20d**, **23c**, **23d**, **25c**, **25d**, **28c**, **28d**, **31c**, **34c** und **34d** wurden das Anion (ca. 2 mmol) und die Dichloroverbindung (ca. 1 mmol) bei - 78 °C in Ether suspendiert und 12- 24 h bei dieser Temperatur gerührt.

Die heterometallischen Verbindungen **16b** und **27b** wurden durch Umsetzung der Monomangan-Verbindungen (ca. 1 mmol) mit einer Suspension von $Na[Re(CO)_5]$ (ca. 1 mmol) in Ether bei - 78 °C nach 3 h Rühren erhalten.

Zur Isolierung aller Verbindungen wurde der Ansatz aufgetaut, der Ether abgezogen und der Rückstand mit Wasser gewaschen, bis dieses farblos war. Nach Trocknung im Vakuum über " P_2O_5 " auf Trägermaterial wurde der Festkörper anschließend mit Hexan gewaschen, um überschüssige Dichlorverbindung zu entfernen.

5.4.4.2 Beschreibung der Produkte

Tabelle XXIX 3-Chlor-2,5-dihydrofurandion-4-yl- und 2,5-Dihydrofurandion-3,4-diyl-Komplexe

Verb.	Ausb. [%]	mp. [°C]	Formel	Analyse, Ber./Gef.
16a	75	122 -	$C_{14}O_{13}Re_2$	C 22.46 H 0
		126 Z	748.5	C 22.52 H 0.15
16b	80	--	$C_{14}MnO_{13}Re$	C 27.24 H 0
			617.3	C 27.55 H 0.60
17b	71	102 -	$C_9HClMnO_8$	C 33.11 H 0
		106	326.5	C 33.18 H 0.18
17c	77	--	$C_{12}H_5ClO_6W$	C 31.03 H 1.09
			464.5	C 30.78 H 1.63
17d	73	--	$C_{12}H_5ClMoO_6$	C 38.28 H 1.34
			376.6	C 38.04 H 2.54

Tabelle XXX 3-Chlor-1-phenyl-2,5-pyrrolindion-4-yl- und 1-Phenyl-2,5-pyrrolindion-3,4-diyl-Komplexe

Verb.	Ausb. [%]	mp. [°C]	Formel	Analyse, Ber./Gef.
19	81	--	$C_{20}H_5NO_{12}Re_2$	C 26.16 H 0.61 N 1.70
			823.7	C 29.14 H 0.70 N 1.61
20b	69	153 -	$C_{15}H_5NClMnO_7$	C 44.86 H 1.25 N 3.49
		154	401.6	C 44.90 H 1.39 N 3.47
20c	68	--	$C_{19}H_{10}NClO_5W$	C 40.07 H 1.87 N 2.60
			539.6	C 38.86 H 2.28 N 1.92
20d	74	---	$C_{18}H_{10}NClMoO_5$	N 3.10
			451.7	N 3.38

Tabelle XXXI 3-Chlor-1-(2'-methylphenyl)-2,5-pyrrolindion-4-yl- und 1-(2'-Methylphenyl)-2,5-pyrrolindion-3,4-diyl-Komplexe

Verb.	Ausb. [%]	mp [°C]	Formel	Analyse, Ber./Gef.
22	45	170 Z	$C_{21}H_7NO_{12}Re_2$	C 30.11 H 0.84 N 1.67
			837.7	C 30.60 H 1.07 N 1.65
23a	60	181 -	$C_{16}H_7NClO_7Re$	C 35.14 H 1.29 N 2.56
		182	546.9	C 35.78 H 1.60 N 2.58
23b	64	155 -	$C_{16}H_7NClMnO_7$	C 46.24 H 1.70 N 3.37
		157	415.6	C 46.49 H 1.87 N 3.38
23c	67	> 250 Z	$C_{19}H_{12}NClO_5W$	C 41.22 H 2.18 N 2.53
			553.6	C 40.97 H 2.60 N 2.56
23d	73	155 -	$C_{19}H_{12}NClMoO_5$	C 49.00 H 2.60 N 3.01
		165 Z	465.7	C 49.60 H 3.09 N 2.82

Tabelle XXXII 3-Chlor-1-(2',6'-dimethylphenyl)-2,5-pyrrolindion-4-yl-Komplexe

Verb.	Ausb. [%]	mp. [°C]	Formel	Analyse, Ber./Gef.
25a	45	--	$C_{17}H_9NClO_7Re$	C 36.40 H 1.62 N 2.50
			560.9	C 36.59 H 1.55 N 2.58
25b	70	--	$C_{17}H_9NClMnO_7$	C 47.52 H 2.11 N 3.26
			429.7	C 48.17 H 2.09 N 3.28
25c	72	--	$C_{20}H_{14}NClO_5W$	C 42.32 H 2.49 N 2.47
			567.6	C 42.00 H 3.08 N 2.29
25d	65	--	$C_{20}H_{14}NClMoO_5$	N 2.92
			479.7	N 3.04

Tabelle XXXIII 3-Chlor-1-benzyl-2,5-pyrrolindion-4-yl- und 1-Benzyl-2,5-pyrrolindion-3,4-diyl-Komplexe

Verb.	Ausb. [%]	mp. [°C]	Formel	Analyse, Ber./Gef.
27a	58	131 -	$C_{21}H_7NO_{12}Re_2$	C 30.11 H 0.84 N 1.67
		132.5	837.7	C 29.45 H 1.01 N 1.50
27b	77	115 -	$C_{21}H_7NMnO_{12}Re$	C 35.71 H 1.00 N 1.98
		116	706.4	C 33.19 H 0.83 N 1.74
28b	76	124 -	$C_{16}H_7NClMnO_7$	C 46.24 H 1.70 N 3.37
		125	415.6	C 47.12 H 2.14 N 3.35
28c	61	175 -	$C_{19}H_{12}NClO_5W$	C 41.22 H 2.18 N 2.53
		175.5	553.6	C 41.25 H 2.36 N 2.58
28d	68	--	$C_{19}H_{12}NClMoO_5$	C 49.00 H 2.60 N 3.01
			465.7	C 49.82 H 3.07 N 3.49

Tabelle XXXIV 3-Chlor-1-^chexyl-2,5-pyrrolindion-4-yl- und 1-^cHexyl-2,5-pyrrolindion-3,4-diyl-Komplexe

Verb.	Ausb. [%]	mp. [°C]	Formel	Analyse, Ber./Gef.
30	43	156 - 158	*)	*)
31a	68	174 -	$C_{15}H_{11}NClO_7Re$	C 33.43 H 2.06 N 2.60
		175	538.9	C 33.24 H 2.34 N 2.60
31b	78	159 -	$C_{15}H_{11}HNClMnO_7$	C 44.20 H 2.72 N 3.44
		160	407.7	C 45.20 H 2.87 N 3.74
31c	61	164 -	$C_{18}H_{16}NClO_5W$	C 39.62 H 2.96 N 2.57
		165	545.6	C 40.02 H 2.97 N 2.68

Tabelle XXXV 3-Chlor-2,5-pyrrolindion-4-yl- und 2,5-pyrrolindion-3,4-diyl-Komplexe

Verb.	Ausb. [%]	mp. [°C]	Formel	Analyse, Ber./Gef.
33	40	149 -	$C_{14}HNO_{12}Re_2$	C 22.49 H 0.13 N 1.87
		150	747.6	C 22.81 H 0.32 N 2.03
34b	71	134 -		
		135		
34c	55	186 -	$C_{12}H_6NClO_5W$	C 31.10 H 1.30 N 3.02
		187	436.5	C 31.21 H 1.36 N 3.00
34d	64	--	$C_{12}H_6NMoO_5$	C 42.38 H 1.78 N 4.12
			340.1	C 38.79 H 1.96 N 3.75

Tabelle XXXVI 3-Chlor-2,5-cyclopentendion-4-yl- und μ -2,5-Cyclopentendion-3,4-diyl-Komplexe

Verb.	Ausb. [%]	mp. [°C]	Formel	Analyse, Ber./Gef.
36	63	158 -	$C_{15}H_2O_{12}Re_2$	C 24.13 H 0.27
		159	746.6	C 25.00 H 0.64
37a	38	> 125 Z	$C_{10}H_2ClO_7Re$	C 26.35 H 0.44
			455.8	C 26.10 H 0.78
37b	73	129 -		
		130		

Z bedeutet Zersetzung

*) hier liegt ein 1:1 Gemisch von 30 und 31a vor, es gilt dann

$C_{20}H_{11}NO_{12}Re \cdot C_{15}H_{11}NClO_7Re$ Ber. C 30.72 H 1.62 N 2.05
1368.6 Gef. C 30.73 H 1.82 N 2.01

5.4.4.2.1 Kristallstrukturbestimmung von 16a

16a wurde aus Aceton kristallisiert und ein Bruchstück der Größe $0.2 \cdot 0.4 \cdot 0.07 \text{ mm}^3$ im Vakuum in ein Markröhrchen eingeklebt. - *Kristalldaten:* $\text{C}_{14}\text{O}_{13}\text{Re}_2$, $M = 748.5$, Raumgruppe $P2_1$ (Nr 4), $a = 711.1(3)$, $b = 1154(1)$, $c = 1146.7(8) \text{ pm}$, $\beta = 103.20(4)^\circ$, $V = 0.916(1) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 2.714 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\mu (\text{Mo-K}\alpha) = 134.5 \text{ cm}^{-1}$. - *Datensammlung und Auswertung:* Nicolet-R3-Diffraktometer, Meßtemperatur 30°C , ω -Scan, 2θ -Bereich $4 - 50^\circ$, Scangeschwindigkeit $4 - 30^\circ/\text{min}$ (Minimum bei $I < 400$, Maximum bei $I > 3000 \text{ counts/sec}$), 5180 Reflexe gemessen ($\pm h$, $\pm k$, $\pm l$), zu 3101 unabhängigen gemittelt ($R_{\text{merge}} = 0.0475$), davon 2934 beobachtet [$I > 2\sigma(I)$], empirische Absorptionskorrektur anhand von 395 Messungen im Ψ -Scan (min. relative Transmission 0.16). - *Strukturanalyse und Verfeinerung:* Lösung mit dem SHELXTL-Programmsystem, Patterson und Fourier-recycling, 126 Parameter verfeinert, $R = 0.0569$, $R_w = 0.0580$ [$w = 1/(\sigma^2(F) + 0.0006 \cdot F^2)$], maximale Restelektronendichte $3.0 \cdot 10^{-6} \text{ e}\cdot\text{pm}^{-3}$, minimale Restelektronendichte $-3.1 \cdot 10^{-6} \text{ e}\cdot\text{pm}^{-3}$.

5.4.4.3 Synthese der einkernigen Rhenium-Verbindungen

Die Dirheniumverbindungen 16a, 19 und 27a (ca. 1 mmol) wurden in Eisessig und Acetanhydrid, das gesättigt an Calciumchlorid war, suspendiert und auf ca. 95°C erhitzt. Nach ca. 30 min war eine klare, schwach gelb-gefärbte Lösung entstanden. Nach ca. 1 h wurde die Wärmezufuhr unterbrochen und die Lösung nach dem Abkühlen mit Wasser versetzt; dabei fielen die Monorhenium-Verbindungen 17a, 20a und 28a als farblose Festkörper aus. Ausbeute 45 - 50 %.

5.4.5 Darstellung der Lewis-sauren Komplexe

5.4.5.1 Nach der Silbersalz-Methode

1 - 2 mmol der entsprechenden Bromo-Verbindung wurden in ca. 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit einer Spatelspitze Silbersalz versetzt. Nach 5 min Rühren unter Lichtausschluß wurde zentrifugiert und nach dem Abtrennen des Silberbromids die "Lewis-Säure" mit Hexan ausgefällt.

Bei der Verwendung von feuchtem Silbersalz konnte in der gleichen Weise der entsprechende Aqua-Komplex dargestellt werden.

Tabelle XXXVII Analytische Daten der Rhenium-Lewis-Säuren

Verb.	Ausb. [%]	Formel	Analyse, Ber./Gef.
42b	93	$\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{SF}_3\text{O}_7\text{PRe}$	C 38.93 H 2.13
		709.6	C 38.09 H 2.44
43	87	$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{BF}_4\text{O}_5\text{PRe}$	C 39.71 H 2.58
		665.4	C 40.02 H 3.12
45a	91	$\text{C}_{39}\text{H}_{30}\text{HBF}_4\text{O}_3\text{P}_2\text{Re}$	C 53.13 H 3.43
		881.6	C 52.61 H 4.29
45b	96	$\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{SF}_3\text{O}_6\text{P}_2\text{Re}$	C 50.90 H 3.20
		943.9	C 51.81 H 3.57

5.4.5.2 Methylabstraktion aus **46**

1 mmol Methylverbindung **46** wurde in 1 - 2 ml CH_2Cl_2 gelöst und mit der stöchiometrischen Menge Säure bzw. Tetrafluoroborsäure-Etherat versetzt und unter Aufschäumen stark gerührt. Nach ca. 5 min wurde mit Hexan versetzt, wobei die Lewis-Säuren als

gelbe bis rote Festkörper anfielen. Die Ausbeute war nahezu quantitativ.

5.4.5.3 Hydridabstraktion aus 50

Das Hydrid 50 (ca 1 mmol) wurde in wenig (maximal 1 ml) CH_2Cl_2 mit der entsprechenden stöchiometrischen Menge an Säure versetzt; dabei schäumte der Ansatz kurz auf und verfärbte sich nach tiefrot. Nach ca. 5 min wurde die Lewis-Säure mit Hexan gefällt. Bei 51e mußte dabei noch auf ca -35°C gekühlt werden.

Tabelle XXXVIII Analytische Daten für 51

Verb.	Formel	Analyse, Ber./Gef.
51a	$\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{BF}_4\text{MnO}_2\text{P}_2$	C 59.53 H 4.16
	726.3	C 59.38 H 4.04
51b	$\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{SF}_3\text{MnO}_3\text{P}_2\text{H}_2\text{O}$	C 55.10 H 4.00
	806.6	C 54.49 H 4.46
51d	$\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{F}_3\text{MnO}_4\text{P}_2$	C 60.65 H 4.02 N 3.72
	752.6	C 60.27 H 3.89 N 3.57
51e	$\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{F}_7\text{MnO}_4\text{P}_2$	C 56.35 H 3.55
	852.6	C 53.38 H 3.89

5.4.6 Umsetzung von Lewis-Säuren

5.4.6.1 Synthese der Xanthin-pentacarbonylrhenium-Komplexe

Ca 0.1 g (0.24 mmol) $\text{Re}(\text{CO})_5\text{FBF}_3$ wurden in 15 ml CH_2Cl_2 suspendiert und mit einem sehr geringen Überschuß der Xanthin-

Verbindung versetzt. Nach 10 h wurde die Lösung zentrifugiert; mit Ether wurden die Salze **40** aus der Lösung gefällt und gewaschen.

Tabelle XXXIX Analytische Daten der Xanthin-Komplexe

Verb.	Formel	Analyse, Ber./Gef.
51a	$C_{13}H_{10}N_4BF_4O_7Re$	C 25.71 H 1.66 N 9.23
	607.2	C 25.48 H 2.12 N 9.00
51b	$C_{12}H_8N_4BF_4O_7Re$	C 24.30 H 1.36 N 9.44
	593.2	C 24.20 H 1.89 N 9.02
51c	$C_{12}H_8N_4BF_4O_7Re$	C 24.30 H 1.36 N 9.44
	593.2	C 25.09 H 2.23 N 9.80
40d	$C_{12}H_8N_4BF_4O_7Re$	C 24.30 H 1.36
	593.2	C 24.42 H 1.90
40e	$C_{13}H_{10}N_4BF_4O_7Re$	C 24.30 H 1.36
	607.2	C 27.76 H 2.81

5.4.6.2 Umsetzung von 51a und b

0.1 mmol **51a** oder **b** werden in Aceton/Wasser (1 : 5) suspendiert und mit einem großen Überschuß an Kaliumrhodanid oder -cyanat versetzt. Nach ca. 5 h wurde weiteres Wasser zugegeben und der orangefarbene Festkörper abgetrennt. Die Ausbeuten betrugen ca. 93 %.

$C_{27}H_{30}N_8SMnO_2P_2$ (694.6) Ber. C 63.70 H 4.33 N 6.02 S 4.60
Gef. C 65.40 H 5.31 N 5.50 S 4.03

6. Literaturverzeichnis

- 1 P.D. Bartlett, M. Rohau und R.M. Stiles, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 2349 (1954)
- 2 E.E. Betts und L.R.C. Barclay, *Canad. J. Chem.*, **33**, 672 (1955);
ibid., 1768
- 3 W. Rundel, *Chem. Ber.*, **101**, 2956 (1968)
- 4 R. Lignau und J. Strähle, *Angew. Chem.*, **100**, 409 (1988)
- 5 B. Glaser, Diplomarbeit, Univ. München, 1982
- 6 H.E. Zimmerman und J.R. Dodd, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 6507 (1970)
- 7 D.E. Pearson, M.G. Frazer, V.S. Frazer und L.C.W. Washburn, *Synthesis*, **1976**, 621
- 8 S.R. Ditto, R.J. Card, P.D. Davis und D.C. Neckers, *J. Org. Chem.*, **44**, 894 (1979)
- 9 H.A. Staab und D. Lauer, *Chem. Ber.*, **101**, 864 (1968)
- 10 H. Sejpka, Dissertation, Univ. Regensburg, 1987;
G. Märkl, persönliche Mitteilung
- 11 M.J. Schweiger, U. Nagel und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, im Druck
- 12 G. Raabe und J. Michl, *Chem. Rev.*, **85**, 419 (1985)
- 13 A.H. Cowley, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 386 (1984), *Phosphorus Sulfur*, **26**, 31 (1986), *Polyhedron*, **3**, 389 (1984)
- 14 P. Kölle und H. Nöth, *Chem. Rev.*, **85**, 399 (1985)
- 15 H. Nöth, S. Weber, B. Rasthofer, C.K. Narula und A. Konstantinov, *Pure Appl. Chem.*, **55**, 1453 (1983)
- 16 T.H. Coffield, J. Kozikowski und R.D. Closson, *J. Org. Chem.*, **22**, 598 (1957)
- 17 R.D. Closson, J. Kozikowski und T.H. Coffield, *J. Org. Chem.*, **22**, 598 (1957)
- 18 W. Hieber und G. Braun, *Z. Naturforsch., Teil B*, **14**, 132 (1959)
- 19 W. Hieber, G. Braun und W. Beck, *Chem. Ber.*, **93**, 901 (1960)
- 20 W. Beck, W. Hieber und H. Tengler, *Chem. Ber.*, **94**, 862 (1961)
- 21 K.A. Keblys und A.H. Filbey, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4204 (1960)
- 22 R.J. Mawby, F. Basolo und R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 3394 (1964)
- 23 R.J. Mawby, F. Basolo und R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 5043 (1964)
- 24 W.D. Bannister, M. Green und R.N. Hazeltine, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1965**, 55

- 25 R.J.Ruszczyk, B.-L. Huang und J.D. Atwood, *J.Organomet. Chem.*, **299**,205(1986)
- 26 F. Calderazzo, *Angew.Chem.*, **89**,305(1977)
- 27 A. Wojcicki, *Adv.Organomet.Chem.*, **11**,87(1973)
- 28 P.L. Bock, D.J. Boschetto, J.R.Rasmussen, J.P. Demers und G.M. Whitesides, *J.Am.Chem.Soc.*, **96**,2814(1974)
- 29 L. Cassar und A. Giarusso, *Gazz.Chim.Ital.*, **103**,793(1973)
- 30 H.M. Walborsky und L.E. Allen, *J.Am.Chem.Soc.*, **93**,5465 (1971)
- 31 K.Noack und F.Calderazzo, *J.Organomet.Chem.*, **10**,101(1967)
- 32 T.C. Flood, J.E. Jensen und J.A. Statler, *J.Am.Chem.Soc.*, **103**,4410(1981)
- 33 H. Berke und R. Hoffmann, *J.Am.Chem.Soc.*, **100**,7224(1978)
- 34 F.U. Axe und D.S. Marynick, *Organometallics*, **6**,572(1987)
- 35 R.B. Hittam, R. Narayanaswamy und A.J. Rest, *J.Chem.Soc., Dalt.Trans.*, **1983**,615
- 36 W.R. Roper, G.E. Taylor, J.M. Waters und L.J.Wright, *J.Organomet.Chem.*, **182**,C46(1979)
- 37 G. Fachinetti, G. Fochi und C.J. Floriani, *J.Chem.Soc., Dalt.Trans.*, **1977**,1946
- 38 M.D. Curtis, K.-B. Shiu und W.M. Butler, *J.Am.Chem.Soc.*, **108**,1550(1986)
- 39 J. Arnold, T.D. Tilley und A.L. Rheingold, *J.Am.Chem.Soc.*, **108**,5355(1986)
- 40 R. Birk, H. Berke, G. Huttner und L. Zsolnai, *Chem.Ber.*, im Druck
- 41 D.J. Sheeran, J.D. Arenivar und M. Orchin, *J.Organomet. Chem.*, **316**,139(1986)
- 42 A.N. Nesmeyanov, K.N. Anisimov, N.E. Kolobova und A.A. Ioganson, *Dokl.Chem. (Engl. Transl.)*, **175**,741(1967)
- 43 A.N. Nesmeyanov, K.N. Anisimov, N.E. Kolobova und A.A. Ioganson, *Bull.Acad.Sci., USSR, Div.Chem.Sci.*, **1968**,381
- 44 A.N. Nesmeyanov, K.N. Anisimov, N.E. Kolobova und A.A. Ioganson, *Bull.Acad.Sci., USSR, Div.Chem.Sci.*, **1968**,1801
- 45 I.S. Astakhova, V.A.Semion und Yu.T. Struchkov, *J.Struc. Chem. (Engl. Transl.)*, **10**,419(1969)
- 46 A.N. Nesmeyanov, K.N. Anisimov, N.E. Kolobova und A.A. Ioganson, *Dokl.Chem. (Engl. Transl.)*, **175**,627(1967)

- 47 Comprehensive Organometallic Chemistry (Ed. G. Wilkinson, F.G.A. Stone und E.W. Abel) Vol.4, S 228f, Pergamon, Oxford 1982
- 48 E.O. Fischer, V. Kiener, D.St.P Bunbury, E. Frank, P.F. Lindley und O.S. Mills, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*, **1968**, 1378
- 49 C.E. Kampe, N.M. Boag und H.D. Kaesz, *J.Mol.Cat.*, **21**, 297 (1983)
- 50 P.M. Fritz, M. Steimann und W. Beck, *Chem.Ber.*, **120**, 253 (1987)
- 51 K.Noack U. Schaerer und F.Calderazzo, *J.Organomet.Chem.*, **8**, 517 (1967)
- 52 P.J. Desrosiers und R.P. Hughes, *J.Am.Chem.Soc.*, **103**, 5593 (1981)
- 53 W. Beck, K. Raab, U. Nagel und M. Steimann, *Angew.Chem.*, **94**, 556 (1982)
- 54 W. Beck und K. Raab, *Chem.Ber.*, **118**, 3830 (1985)
- 55 P.F. Lindley und O.S. Mills, *J.Chem.Soc.(A)*, **1969**, 1279
- 56 S. Merlino, G. Montagnoli, G. Braca und G. Sbrana, *Inorg. Chim.Acta*, **27**, 233 (1978)
- 57 Vgl. z.B. J.R. Blickensderfer und H.D. Kaesz, *J.Am.Chem.Soc.*, **97**, 2681 (1975); J.R. Blickensderfer, C.B. Knobler und H.D. Kaesz, *J.Am.Chem.Soc.*, **97**, 2686 (1975); C.M. Lukehart und J.W. Zeile, *J.Am.Chem.Soc.*, **99**, 4368 (1977); D.T. Hobbs und C.M. Lukehart, *J.Am.Chem.Soc.*, **99**, 8357 (1977); W. Beck und K. Sünkel, *Chem.Rev.*, im Druck und dort zit. Lit.
- 58 R. Nast, *Coord.Chem.Rev.*, **47**, 89 (1982)
- 59 J. Holton, M.F. Lappert, R.Pearce und P.I.W. Yarrow, *Chem. Rev.*, **83**, 135 (1983)
- 60 J.R. Moss und L.G. Scott, *Coord.Chem.Rev.*, **60**, 171 (1984)
- 61 C.P. Casey und J.D. Audet, *Chem.Rev.*, **86**, 339 (1986)
- 62 K. Raab, U. Nagel und W. Beck, *Z.Naturforsch., Teil B*, **38**, 1466 (1983)
- 63 W. Beck und B. Olgemöller, *J.Organomet.Chem.*, **127**, C45 (1977)
- 64 B. Olgemöller und W. Beck, *Chem.Ber.*, **114**, 867 (1981)
- 65 M. Appel, J. Heidrich und W. Beck, *Chem.Ber.*, **120**, 1087 (1987)
- 66 R.J. Cross und M.F. Davidson, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, **1986**, 411

- 67 R. Nast, P. Schneller und A. Hengefeld, *J. Organomet. Chem.*, **214**, 273 (1981)
- 68 W.P. Griffith und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1629
- 69 C.J. Gilmore und P. Woodward, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1971**, 1233
- 70 J.C.M. Green, M.-C. Kuo, C.J. Fritchie jun., J.T. Mague und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1972**, 53
- 71 L.E. Smart, J. Browning, M. Green, A. Laguna, J.L. Spencer und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1977**, 1777
- 72 M.I. Bruce, R.C.F. Gardner und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1979**, 906
- 73 H. Hoberg und F. Aznar, *Angew. Chem.*, **92**, 132 (1980)
- 74 B.R. Sutherland und M. Cowie, *Organometallics*, **3**, 1869 (1984)
- 75 M. Cowie, R.S. Dickson und B.W. Hames, *Organometallics*, **3**, 1879 (1984)
- 76 M. Cowie, G. Vasapollo, B.R. Sutherland und J.P. Ennet, *Inorg. Chem.*, **25**, 2648 (1986)
- 77 J.T. Mague, *Organometallics*, **5**, 961 (1986); und dort zitierte Literatur
- 78 Comprehensive Organometallic Chemistry (Eds. G. Wilkinson, F.G. A. Stone und E.W. Abel) Vol. 5, 192 ff, Pergamon Press, Oxford 1982
- 79 W. Beck, H.-J. Müller und U. Nagel, *Angew. Chem.*, **98**, 739 (1986); und dort zitierte Literatur
- 80 P. Hong, K. Sonogashira und N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.*, **219**, 363 (1981)
- 81 A. Davison und J.P. Solar, *J. Organomet. Chem.*, **166**, C13 (1979)
- 82 M.I. Bruce, T.W. Hambley, J.R. Rodgers, M.R. Snow und A.G. Swincer, *J. Organomet. Chem.*, **226**, C1 (1982); M.I. Bruce, T.W. Hambley, M.R. Snow und A.G. Swincer, *Organometallics*, **4**, 494 (1985)
- 83 M.I. Bruce und F.G.A. Stone, *Angew. Chem.*, **80**, 835 (1968)
- 84 A.H. Schmidt und A. Aimène, *Chem. Ztg.*, **107**, 299 (1983)
- 85 A.H. Schmidt, W. Plaul, A. Aimène, M. Hotz und M. Hoch, *Lieb. Ann. Chem.*, **1985**, 1021
- 86 A.H. Schmidt, M. Schneider, A. Aimène, M. Straus und D. Botzet, *Chem. Ztg.*, **109**, 333 (1985)
- 87 A.H. Schmidt und H. Maibaum, *Synthesis*, **1987**, 134

- 88 R. Mattes, G. Johann und Ch. Pieper, *Monatsh.Chem.*, **118**, 105 (1987)
- 89 A.H. Schmidt und W. Ried, *Synthesis*, **1978**, 1
- 90 H. Knorr und W. Ried, *Synthesis*, **1978**, 649
- 91 A.H. Schmidt, *Synthesis*, **1978**, 869
- 92 A.H. Schmidt, *Synthesis*, **1980**, 961
- 93 M. Fieser und L.F. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, **4**, 135 (1974); *ibid.*, **5**, 195 (1975)
- 94 G. Bonse, H. Blank, W. Paulus und H. Genth, *Eur.Pat.Appl.* EP 45 907 (Cl.C07D207/456) 17.2.1982, DE Appl. 3.030.481 nach CA, **97**, 6143y (1982)
- 95 Earth.Chem.Co., Ltd., Mitsubishi Chemical Ind. Co., Ltd., Jpn.Kokai Tokkyo Koho CA, **99**, 83737p (1983)
- 96 A. Salmony und H. Simonis, *Chem.Ber.*, **38**, 2594 (1905)
- 97 H.M. Relles und R.W. Schluenz, *J.Org.Chem.*, **37**, 1742 (1972)
- 98 H.M. Relles, *J.Org.Chem.*, **37**, 3630 (1972)
- 99 H.M. Relles und R.W. Schluenz, *J.Org.Chem.*, **37**, 3637 (1972)
- 100 H.M. Relles und R.W. Schluenz, *J.Polymer Sci., Poly.Chem. Ed.*, **11**, 561 (1973)
- 101 K.H. Etzbach und H. Eilingsfeld, *Synthesis*, **1988**, 449
- 102 A.L. Schwartz und L.M. Lerner, *J.Org.Chem.*, **39**, 21 (1974)
- 103 G. Carturan, U. Belluco, M. Graziani und R. Ros, *J.Organomet.Chem.*, **112**, 243 (1976)
- 104 V.I. Shcherbakov, A.A. Anisimov, N.E. Stoljarova, M.S. Fel'dman und V.F. Smirnov, *Izv.VUZ.Khim.Khim.tekhn.*, **25**, 690 (1982)
- 105 S. Komorita und Sh. Yamada, *Synth.React.Org.Met.-Org.Chem.*, **14**, 485 (1984)
- 106 E.-J. Schier, W. Sacher und W. Beck, *Z.Naturforsch., Teil B*, **42**, 1424 (1987)
- 107 A.K. Chatterji, *Energy Environm., Proc.Nat.Conf.*, **3**, 75 (1975)
- 108 E. Weiss, K. Stark, J.E. Lancaster und H.D. Murdoch, *Helv. Chim.Acta*, **46**, 288 (1963)
- 109 H.D. Murdoch, R. Henzi und F. Calderazzo, *J.Organomet.Chem.*, **7**, 441 (1967)
- 110 D.M. Roundhill, *Inorg.Chem.*, **9**, 254 (1970)
- 111 A. de Renzi, B. di Blasio, A. Saporito, M. Scalone und A. Vitagliano, *Inorg.Chem.*, **19**, 960 (1980)

- 112 D. Fenske und H.J. Becher, *Chem.Ber.*, **107**, 117 (1974)
- 113 D. Fenske und H.J. Becher, *Chem.Ber.*, **108**, 2115 (1975)
- 114 D. Fenske, *Chem.Ber.*, **112**, 363 (1979)
- 115 W. Bensmann und D. Fenske, *Angew.Chem.*, **91**, 754 (1979)
- 116 D. Fenske und A. Christidis, *Angew.Chem.*, **93**, 113 (1981)
- 117 D. Fenske und W. Bensmann, *Z.Naturforsch., Teil B*, **39**, 1819 (1984)
- 118 E.J.M. de Boer, J. de With, N. Meijboom und A.G. Orpen, *Organometallics*, **4**, 259 (1985)
- 119 Zum Vinylogie-Prinzip: vgl. A. Streitwieser und C.H. Heathcock, *Organische Chemie*, VCh, 1980; S.H. Pine, J.B. Hendrickson, D.J. Cram und G.S. Hammond, *Organic Chemistry*, 4th Ed., 1980; oder ein anderes Lehrbuch der organischen Chemie.
- 120 R.B. King, *Acc.Chem.Res.*, **3**, 417 (1970)
- 121 R.E. Dessy, R.L. Pohl und R.B. King, *J.Am.Chem.Soc.*, **88**, 5121 (1966)
- 122 A. Sanders und W.P. Giering, *J.Am.Chem.Soc.*, **96**, 5247 (1974)
- 123 A. Sanders und W.P. Giering, *J.Organomet.Chem.*, **104**, 67 (1976)
- 124 K. Raab, Dissertation Univ. München, 1984
- 125 K.-H. Sünkel, Dissertation Univ. München 1982
- 126 K. Schlöter, Dissertation Univ. München 1979
- 127 W. Beck, M. Schweiger und G. Müller, *Chem.Ber.*, **120**, 889 (1987)
- 128 D.W.H. Rankin und A. Roberts, *J.Organomet.Chem.*, **105**, 331 (1976)
- 129 R.C. Weast (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 64th ed., CRC Press, 1983-84, F-171
- 130 L. Gattermann und T. Wieland, *Praxis des organischen Chemikers*, W. de Gruyter & Co., Berlin 1961
- 131 *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1972
- 132 M.P. Cava und M.I. Levinson, *Tetrahedron*, **41**, 5061 (1985)
- 133 F. Götzfried, R. Grenz, G. Urban und W. Beck, *Chem.Ber.*, **118**, 4179 (1985)
- 134 R. Grenz, F. Götzfried, U. Nagel und W. Beck, *Chem.Ber.*, **119**, 1217 (1986)

- 135 E.J. Smutny, M.C. Caserio und J.D. Roberts, *J.Am.Chem. Soc.*, **82**, 1793 (1960)
- 136 W. Hieber und F. Leutert, *Z.anorg.allg.Chem.*, **204**, 145 (1932)
- 137 Th. Kruck, M. Höfler und M. Noack, *Chem.Ber.*, **99**, 1153 (1966)
- 138 A. Yamamoto, *Organotransition Metal Chemistry*, Wiley Interscience Publication, 1986; und dort zit. Literatur
- 139 E.M. Miller und B.L. Shaw, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, **1974**, 480
- 140 D.M. Blake, A. Vincon und R.Dye, *J.Organomet.Chem.*, **204**, 257 (1981)
- 141 Y. Iitaka, T. Oohama, M. Shiina, T. Takizawa, Y. Yamamoto und H. Yamazaki, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, **1987**, 853
- 142 W. Beck, F. Götzfried und M.W. Chen, *Chem.Ber.*, **111**, 3719 (1978)
- 143 E.R. Hamner, R.D.W. Kemmit und M.A.R. Smith, *J.Chem.Soc. Chem. Commun.*, **1974**, 841
- 144 E.R. Hamner, R.D.W. Kemmit und M.A.R. Smith, *J.Chem.Soc. Dalton Trans.*, **1977**, 261
- 145 D.R. Russel und P.A. Tucker, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, **1976**, 2181
- 146 R.B. Woodward und R. Hoffmann, *Angew.Chem.*, **81**, 797 (1969)
- 147 J.J. Gajewski, *Acc.Chem.Res.*, **13**, 142 (1980)
- 148 R.P. Lutz, *Chem.Rev.*, **84**, 205 (1984)
- 149 E. Leidl, Dissertation Univ. München, 1982
- 150 D.L.S. Brown, J.A. Connor u. H.A. Skinner, *J.Organomet. Chem.*, **81**, 403 (1974)
- 151 F.L. Dunlap, *Am.Chem.J.*, **18**, 332 (1896)
- 152 H. Wanjek, Dissertation Univ. München, 1987
- 153 L.J. Bellamy, B.R. Connelly, A.R. Philpotts und R.L. Williams, *Z.Elektrochem.*, **64**, 563 (1960)
- 154 H.K. Hall jr und R. Zbinden, *J.Am.Chem.Soc.*, **80**, 6428 (1958)
- 155 E.M. Popov, A.Kh. Khomenko und P.P. Shorygin, *Bull.Acad. Sci., USSR, Div.Chem.Sci.*, **1965**, 45
- 156 Die Reaktionsfolge kann auf Grund des Vinylogie-Prinzips analog der "Substitution" in Carbonsäurechloriden aufgefaßt werden. Ähnlichkeiten bestehen auch zur Michael-Reaktion von α - β -ungesättigten Verbindungen mit Carbanionen.
- 157 W. Beck und K. Sünkel, *Chem.Rev.*, im Druck

- 158 G.A. Lawrance, *Chem.Rev.*, **86**,17(1986)
- 159 S.P. Mallela und F. Aubke, *Inorg.Chem.*, **24**,2669(1985)
- 160 G.B. Deacon und R.J.Phillips, *Coord.Chem.Rev.*, **32**,227(1980)
- 161 M. Appel, K. Schlöter, J. Heidrich und W. Beck, *J.Organo-
met.Chem.*, **322**,77(1987), und dort zitierte Literatur
- 162 G.S. Bodner, J.A. Gladysz, M.F. Nielsen und V.D. Parker, *J.
Am.Chem.Soc.*, **109**,1757(1987); S. Georgiou und J.A. Gladysz,
Tetrahedron, **42**,1109(1986)
- 163 J.H. Merrifield, J.M. Fernández, W.E. Buhro und J.A. Gla-
dysz, *Inorg.Chem.*, **23**,4022(1984)
- 164 K. Raab und W. Beck, *Chem.Ber.*, **117**,3169(1984)
- 165 K. Raab, M. Appel und W. Beck, *J.Organomet.Chem.*, **291**,C28
(1985)
- 166 K. Sünkel, U. Nagel und W. Beck, *J.Organomet.Chem.*, **222**,251
(1981)
- 167 S.G. Barnes und M. Green, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*, **1980**,267
- 168 M. Green, *Polyhedron*, **5**,427(1986)
- 169 P.J. Harris, S.A.R. Knox, R.J. Mc Kinney und F.G.A. Stone,
J.Chem.Soc.Dalton Trans., **1978**,1009
- 170 M.R. Snow und F.L. Wimmer, *Inorg.Chim.Acta*, **44**,L189(1980)
- 171 K. Raab, B. Olgemöller, K. Schlöter und W. Beck, *J.Organo-
met.Chem.*, **214**,81(1981)
- 172 M. Oltmanns und R. Mews, *Z.Naturforsch.,Teil B*, **35**,985
(1980)
- 173 K. Schlöter, U. Nagel und W. Beck, *Chem.Ber.*, **113**,3775
(1980)
- 174 K. Dey, D. Koner und S. Ray, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*,
1982,2385
- 175 Y. Ishimura, K. Maruya, Y. Nakamura, T. Mizoraki und A.
Ozaki, *Bull.Chem.Soc.JPh.*, **56**,818(1983)
- 176 K. Isobe, K. Nanjo, J. Nakamura und S. Kawaguchi, *Chem.
Lett.*, **1979**,1193
- 177 P. Legzdins und C.R. Nurse, *Inorg.Chem.*, **21**,3110(1982)
- 178 E. Horn und M.R. Snow, *Aust.J.Chem.*, **33**,2369(1980)
- 179 E. Horn und M.R. Snow, *Aust.J.Chem.*, **37**,35(1984)
- 180 R. Mews, *Angew.Chem.*, **87**,669(1978)
- 181 G. Hartmann, R.Froböse, R. Mews und G.M. Sheldrick, *Z.Na-
turforsch.,Teil B*, **37**,1234(1982)

- 182 D.L. Reger, C.J. Coleman und P.J. Mc Elligot, *J.Organomet. Chem.*, **171**, 73 (1979)
- 183 B.M. Mattson und W.G.A. Graham, *Inorg.Chem.*, **20**, 3186 (1981)
- 184 E.D. Laganis, R.V. Voegeli, R.T. Swann, R.G. Finke, H. Hopf und V. Boekelheide, *Organometallics*, **1**, 1415 (1982)
- 185 U. Thewalt und W. Lasser, *Z.Naturforsch., Teil B*, **38**, 1501 (1983)
- 186 G. Doyle, R.S. Tobias, *Inorg.Chem.*, **6**, 1111 (1967)
- 187 B. Olgemöller, L. Olgemöller und W. Beck, *Chem.Ber.*, **114**, 2971 (1981)
- 188 J. Nitschke S.P. Schmidt und W.C. Trogler, *Inorg.Chem.*, **24**, 1972 (1985)
- 189 P.J. Harris, S.A.R. Knox, R.J. Mc Kinney und F.G.A. Stone, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, **1978**, 1009
- 190 F.J. Regina und A. Wojcicki, *Inorg.Chem.*, **19**, 3803 (1980)
- 191 W. Beck und K. Schlöter, *Z.Naturforsch., Teil B*, **33**, 1214 (1978)
- 192 J.R. Sanders, *J.Chem.Soc.Dalton Trans.*, **1973**, 743
- 193 J.K. Hoyano, C.J. May und W.A.G. Graham, *Inorg.Chem.*, **21**, 3095 (1982)
- 194 K. Sünkel, H. Ernst und W. Beck, *Z.Naturforsch., Teil B*, **36**, 474 (1981)
- 195 P. Legdins und D.T. Martin, *Inorg.Chem.*, **18**, 1250 (1979)
- 196 B. Olgemöller, H. Bauer, H. Löbermann, U. Nagel und W. Beck, *Chem.Ber.*, **115**, 2271 (1982)
- 197 D. Strobe und D.F. Shriver, *Inorg.Chem.*, **13**, 2652 (1974)
- 198 C. Eaborn, N. Farell, J.L. Murphy und A. Pidcock, *J.Chem. Soc.Dalton Trans.*, **1976**, 58
- 199 D.M. Blake, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*, **1974**, 815
- 200 E.O. Fischer und K. Fichtel, *Chem.Ber.*, **94**, 1200 (1961)
- 201 W. Hieber und T. Kruck, *Z.Naturforsch., Teil B*, **16**, 709 (1961)
- 202 M. Pankowski, B. Demerseman, G. Bouquet und M. Bigorgne, *J. Organomet.Chem.*, **35**, 155 (1972)
- 203 T.G. Richmond F. Basolo und D.F. Shriver, *Organometallics*, **1**, 1624 (1982)
- 204 H.C. Clark und A. Shaver, *J.Coord.Chem.*, **4**, 243 (1975)
- 205 K. Richter, E.O. Fischer und C.G. Kreiter, *J.Organomet. Chem.*, **122**, 187 (1976)

- 206 E.O. Fischer, D. Wittmann, D. Himmelreich, R. Cai, K. Akkermann und D. Neugebauer, *Chem.Ber.*, **115**, 3152 (1982)
- 207 J. Merckham und A. Cutler, *Inorg.Chem.*, **24**, 1581 (1985)
- 208 G. Hartmann und R. Mews, *Chem.Ber.*, **119**, 374 (1986)
- 209 R.J. Batchelor, J.N.R. Ruddick, J.R. Sams und F. Aubke, *Inorg.Chem.*, **16**, 1414 (1977)
- 210 S.D. Brown und G.L. Gard, *Inorg.Chem.*, **14**, 2273 (1975)
- 211 N.E. Dixon, W.G. Jackson, G.A. Lawrence, M.J. Lancaster und A.M. Sargeson, *Inorg.Chem.*, **20**, 470 (1981)
- 212 K. Nakamoto, *Infrared Spektren of Inorganic and Organometallic Compounds*, Wiley, New York, 1963, 193
- 213 M. Appel, W. Sacher und W. Beck, *J.Organomet.Chem.*, **322**, 352 (1987)
- 214 M. Appel, Dissertation Univ. München, 1986
- 215 W. Sacher, Dissertation Univ. München, 1986
- 216 G. Pneumatikakis, *Inorg.Chim.Acta*, **93**, 5 (1984)
- 217 M.J. Clarke und H. Taube, *J.Am.Chem.Soc.*, **97**, 1397 (1975)
- 218 H.J. Krentzien, M.J. Clarke und H. Taube, *Bioinorg.Chem.*, **4**, 143 (1975)
- 219 R.E. Cramer, D.M. Ho, W. van Doorne, J.A. Ibers, T. Norton und M. Kashiwagi, *Inorg.Chem.*, **20**, 2457 (1981)
- 220 D. Lichtenberg, F. Bergmann und Z. Neimann, *J.Chem.Soc. (C)*, **1971**, 1676
- 221 Y. Yanuka, J. Zahalka und M. Donbrow, *J.Chem.Soc.Perkin Trans.II*, **1986**, 911
- 222 F. Bonati, A. Burini, B.R. Pietroni und E. Giorgini, *Inorg.Chim.Acta*, **137**, 81 (1987); und dort zitierte Literatur
- 223 B. Lappert, *Gazz.Chim.Ital.*, **118**, 153 (1988); und dort zitierte Literatur
- 224 Y. Rosopulos, U. Nagel und W. Beck, *Chem.Ber.*, **118**, 931 (1985); und dort zitierte Literatur
- 225 R. Hoffmann, *Angew.Chem.*, **94**, 725 (1982)
- 226 J. Heidrich, Dissertation Univ. München, 1988
- 227 P. Steil, Dissertation Univ. München, 1988
- 228 B. Olgemöller und W. Beck, *Inorg.Chem.*, **22**, 997 (1983)
- 229 K. Sünkel, G. Urban und W. Beck, *J.Organomet.Chem.*, **252**, 187 (1983)
- 230 M. Appel und W. Beck, *J.Organomet.Chem.*, **319**, C1 (1987)
- 231 R.V. Honeychuck und W.H. Hersh, *Inorg.Chem.*, **26**, 1826 (1987)

- 232 R. Davis, *J. Organomet. Chem.*, **40**, 183 (1972)
- 233 C.C. Addison, R. Davis und N. Logan, *Inorg. Chem.*, **6**, 1926 (1967)
- 234 C.C. Addison, R. Davis und N. Logan, *J. Chem. Soc. (A)*, **1970**, 3333
- 235 R. Davis, *J. Organomet. Chem.*, **40**, 183 (1972)
- 236 C.C. Addison, R. Davis und N. Logan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1974**, 2070
- 237 E. Horn und M.R. Snow, *Aust. J. Chem.*, **37**, 1375 (1984)
- 238 E.W. Abel und S.P. Tyfield, *Canad. J. Chem.*, **47**, 4627 (1969)
- 239 D.M. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations, Arnold Ltd. London, 1967, 100f
- 240 F.L. Wimmer und M.R. Snow, *Aust. J. Chem.*, **31**, 267 (1978)
- 241 J. Muschi, Dissertation TH München, 1965
- 242 W. Hieber, M. Höfler und J. Muschi, *Chem. Ber.*, **98**, 311 (1965)
- 243 H. Berke und G. Weiler, *Z. Naturforsch., Teil B*, **39**, 431 (1984)
- 244 E.W. Abel und S.P. Tyfield, *Canad. J. Chem.*, **47**, 4627 (1969)
- 245 A.R. Rossi und R. Hoffmann, *Inorg. Chem.*, **14**, 365 (1975)
- 246 C.A. Tolman, *Chem. Rev.*, **77**, 313 (1977)
- 247 T. Bartik und T. Himmler, *J. Organomet. Chem.*, **293**, 343 (1984)
- 248 W. Hieber und H. Tengler, *Z. anorg. allg. Chem.*, **318**, 136 (1962)
- 249 M. Laing, R. Reimann und E. Singleton, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **10**, 557 (1974)
- 250 W. Beck und K. Lottes, *Chem. Ber.*, **98**, 2657 (1965)
- 251 R.G. Copperthwaite, R.H. Reimann und E. Singleton, *Inorg. Chim. Acta*, **28**, 107 (1978)
- 252 G. Fiedler, *Z. physik. Chem.*, **37**, 79 (1963)
- 253 N.E. Kolobova, I.A. Lobanova, V.I. Zdanovich und P.V. Petrovskii, *Bull. Acad. Sci., SSSR, Ser. Khim.*, **1981**, 707
- 254 H. Brunner und M. Langer, *J. Organomet. Chem.*, **54**, 221 (1973)
- 255 B.L. Haymore, *J. Organomet. Chem.*, **137**, C11 (1977)
- 256 W. Tam, G.-Y. Lin, W.-K. Wong, W.A. Kiel, V.K. Wong und J.A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 141 (1982)
- 257 H.N. Potter, DRP 182 082 (1905); DRP 189 833 (1905/07)
- 258 H.N. Potter, *Trans. Electrochem. Soc.*, **12**, 191 (1907)
- 259 Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, Bd. 15B, 258ff
- 260 F. Stetter und M. Friz, *Chem. Ztg.*, **97**, 138 (1973)
- 261 H.H. Emos und P. Hellmold, *Z. anorg. allg. Chem.*, **355**, 265 (1965); und dort zit. Literatur

- 262 G. Haas, *J.Am.Ceram.Soc.*, **33**, 353 (1950)
- 263 H. Schnöckel und S. Schunck, *Chem.Unserer Zeit*, **21**, 73 (1987)
- 264 J.S. Anderson und J.S. Ogden, *J.Chem.Phys.*, **51**, 4189 (1969)
- 265 H. Schnöckel, *Z.anor.allg.Chem.*, **460**, 37 (1980)
- 266 T. Steiger und P. Walther, *Z.Chem.*, **25**, 257 (1985)
- 267 T. Mehner, H. Schnöckel, M.J. Almond und A.J. Downs, *J. Chem.Soc.Chem.Comm.*, **1988**, 117
- 268 H. Schnöckel, *Angew.Chem.*, **90**, 638 (1978)
- 269 P.W. Schenk, F. Huber und M. Schmeisser, in Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, 3. Aufl., F. Enke Verlag Stuttgart, Bd.2, 698f (1978)
- 270 H. Schäfer und R. Hörnle, *Z.anor.allg.Chem.*, **263**, 261 (1950)
- 271 D. Sellmann und E. Kleinschmidt, *Z.Naturforsch., Teil B*, **32**, 795 (1977)
- 272 E.O. Fischer und J.K.R. Wanner, *J.Organomet.Chem.*, **252**, 175 (1983)
- 273 J.S. Anderson und J.S. Ogden, *J.Chem.Phys.*, **51**, 4189 (1969)
- 274 Trocknem im Labor, Broschüre aus der Reihe "Reagenzien" der Fa. Merck.
- 275 H.L. Kraus und H. Stach, *Z.anog.allg.Chem.*, **366**, 34 (1969); H.L. Kraus, *Nachr.Chem.Tech.Lab.*, **16**, 260 (1968).
- 276 R.C. De Selms, C.J. Fox und R.C. Riordan, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 781.
- 277 A. Roedig und L. Hörnig, *Chem.Ber.*, **88**, 2003 (1955).
- 278 H. Brix, Dissertation Univ. München, 1977.
- 279 W.L. Jolly, *Inorg.Synth.*, **11**, 117 (1968); R.B. King, *Organometallic Synthesis*, Vol.1, Academic Press Inc., N.Y. 1965.
- 280 W. Hieber und W. Schropp jr., *Z.Naturforsch., Teil B*, **14**, 460 (1959); W. Abel und G. Wilkinson, *J.Chem.Soc.*, **1959**, 1501
- 281 F. Zingales, M. Graziani, F. Faraone und U. Belluco, *Inorg.Chim.Acta*, **1**, 172 (1967)
- 282 G.M. Sheldrick, Univ. Göttingen, unveröffentlicht (1986).
- 283 G.M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, University of Cambridge, Cambridge, England, 1976
- 284 H.D. Flack, *Acta Cryst., Sect.A*, **39**, 876 (1983).

Zusammenfassung

1. Neue Acylpentacarbonylrhenium-Komplexe $(OC)_5ReCOR$ mit sperrigen Resten ($R = \text{Tri-}^t\text{butylphenyl}, ^t\text{Butyl}, ^c\text{Hexyl}$) werden dargestellt.

2. Die Decarbonylierung von Acylpentacarbonylrhenium verläuft in einer zweistufigen Reaktionsfolge über eine η^1 -Acyl-Zwischenstufe $RCORE(CO)_4$ mit Rhenium in der Koordinationszahl 5.

3. Diese Zwischenstufen konnten als dimere acylverbrückte Komplexe abgefangen werden.

4. Die Umsetzung von 2,3-Dichlor-cyclobuten- und -penten-2,4-dion, -maleinsäureanhydrid und -maleinimiden mit den Carbonylmetallaten $Re(CO)_5^-$, $Mn(CO)_5^-$, $cpW(CO)_3^-$ und $cpMo(CO)_3^-$ liefert die mono- und dimetallierten Vier- bzw. Fünf-Ringe. Der Substitutionsgrad durch das Metallzentrum ist abhängig von der Stöchiometrie, den Reaktionsbedingungen, von der Nucleophilie der Carbonylmetallate und den sterischen Verhältnissen. Je größer ein am N-Atom eingeführter Substituent wird, desto schwieriger kann die dimetallierte Verbindung entstehen. In den IR-Spektren lassen sich für die Kopplung des (α -, oder β -) Diketonteils der Ringsysteme die mechanische und elektronische Wechselwirkung unterscheiden.

5. Durch den stufenweisen Ablauf der Metallierung können auch heterometallierte Verbindungen dargestellt werden. Bei dieser Reaktion treten aber, bedingt durch die Nucleophilie der Carbonylmetallate, Grenzen auf.

6. Die Dirheniumverbindung des Cyclobutendions ist äußerst stabil gegenüber Oxidation und Reduktion. Sie liefert nur das Produkt der Hieber-Basen-Reaktion.

7. Die oxidative Addition von Dichlorcyclobutendion an koordinativ ungesättigte Komplexe ergibt für die "Vaska"-Verbindung das normale Produkt. Mit Ethenbis(triphenylphosphan)platin entsteht erneut ein π -Komplex. Aus dieser Verbindung bildet sich in [1,3]-sigmatropen Umlagerungen im Festkörper ein Platinacyclopentendion-Derivat und das normale Produkt der oxidativen Addition.

8. Die Umsetzung von Pentacarbonyltetrafluoroboratorhenium mit Xanthin-Derivaten ergibt neue kationische Komplexe des Typs $[\text{Re}(\text{CO})_5\text{L}]^+\text{BF}_4^-$.

9. Durch Reaktion von Phosphan-substituierten Bromocarbonylrhenium-Verbindungen mit Silbersalzen konnten die entsprechenden Tetrafluoroborato- und Trifluormethansulfonato-Komplexe isoliert und charakterisiert werden. Durch die immer in den Silbersalzen enthaltene Feuchtigkeit sind diese Lewis-sauren Verbindungen nicht absolut rein zu erhalten.

10. Die Methylabstraktion aus Tricarbonylmethylbis(triphenylphosphan)mangan liefert Lewis-saure Komplexe mit den schwach koordinierten Anionen BF_4^- , CF_3SO_3^- , FSO_3^- und CF_3COO^- . Im Fall des Tetrafluoroborats konnte die Koordination des Anions durch Tieftemperatur-NMR-Spektren nachgewiesen werden, ebenso wie bei der analogen Rhenium-Verbindung.

11. Die Umsetzung von Hydridodinitrosylbis(triphenylphosphan)mangan liefert ein neues Lewis-saures Metallzentrum mit den schwach koordinierten Anionen BF_4^- , CF_3SO_3^- , FSO_3^- , CF_3COO^- und $\text{C}_6\text{F}_5\text{COO}^-$.

12. Diese "Nitrosyl-Lewis-Säuren" reagieren mit Pseudohalogenid-Ionen zu "Neutral-Komplexen".

13. Die Strukturen von 8a, 10a und 16a wurden durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt.

Dank:

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Kurt Hartl für die gute Zusammenarbeit bei den Versuchen mit Siliciummonoxid; Herrn Dr. G. Müller und seinen Mitarbeitern für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalyse von 10a. Des weiteren gilt der Dank für die Durchführung von Röntgenstrukturanalysen den Herren Dr. Dr. habil. U. Nagel und M. Steimann.

Für die Anfertigung der Spektren - teils unter sehr schwierigen Bedingungen - bedanke ich mich bei Fr. G. Hanatschek, Fr. E. Kiese Wetter, Fr. E. Eichin, Fr. Jontzak, Fr. D. Motz und Fr. U. Stara.

Herzlicher Dank gilt auch allen Kollegen im Arbeitskreis für die gute Zusammenarbeit und viele hilfreiche Diskussionen, besonders Dr. K. Sünkel, Dr. J. Geisenberger und Dr. J. Heiderich.

Für die präparative Mitarbeit im Rahmen ihrer Fortgeschrittenpraktika bedanke ich mich bei den Herrn G. Mirzahanian und W. Knauer und bei Fr. M. Weber.

Lebenslauf:

Name:	Martin Schweiger
Geburtsdatum:	16.9.1958
Geburtsort:	Eisenärzt jetzt Gem. Siegsdorf
Familienstand:	verheiratet, 1 Kind
Eltern:	Maximilian Schweiger, Maurer Martina Schweiger, geb. Söldner
Sept. 64 - Aug. 68	Volksschule Eisenärzt
Sept. 68 - Aug. 69	Volksschule Ruhpolding
Sept. 69 - Juni 78	Chiemgau Gymnasium Traunstein math. nat. Zweig
Juli 78 - Sept. 79	Grundwehrdienst
Nov. 79	Beginn des Chemiestudiums an der LMU München
Mai 82	Diplomvorprüfung
Mai 84	Diplomhauptprüfung
Juli 84 - März 85	Diplomarbeit bei Prof. Dr. W. Beck
ab April 85	Doktorarbeit bei Prof. Dr. W. Beck gleichzeitig wissenschaftl. Hilfskraft am Inst. für anorg. Chemie

